THÈSE

PRÉSENTÉE

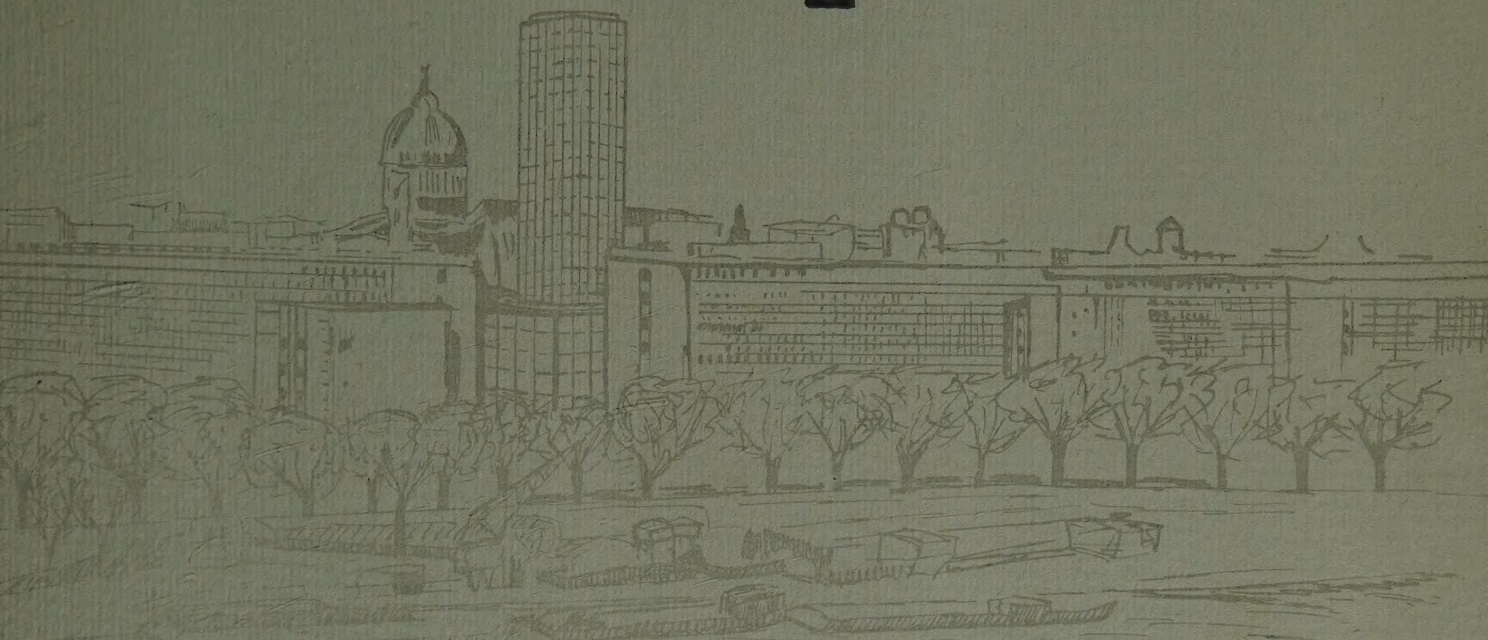
A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mohammad RABII



Sujet de la thèse : Rétrécissement, par rotation, des raies de résonance magnétique nucléaire de polymères : étude des déplacements chimiques et des mouvements moléculaires.

Soutenue le 8 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	H. BENOIT	Président
	P. GRIVET	Examinateur
	P. G. de GENNES	-
	L. MONNERIE	-

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O.7874

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mohammad RABII

Sujet de la thèse : Rétrécissement, par rotation, des raies de résonance magnétique nucléaire de polymères : étude des déplacements chimiques et des mouvements moléculaires.

Soutenue le 8 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	H. BENOIT	Président
	P. GRIVET	Examinateur
	P. G. de GENNES	-
	L. MONNERIE	-

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents

Ce travail a été effectué essentiellement à l'Université de Paris VI dans le laboratoire de Monsieur le Professeur H. Benoit, à qui j'exprime ma profonde gratitude d'avoir suivi personnellement le développement de cette étude et de m'avoir fait bénéficier, par de fructueuses discussions, de sa haute compétence.

Monsieur le Professeur P. Grivet, à qui je dois mon orientation de recherche, a bien voulu s'intéresser à mon travail qui a débuté dans son Laboratoire d'Electronique d'Orsay ; je le prie d'agréer l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Monsieur le Professeur P.G. de Gennes et Monsieur le Professeur L. Monnerie m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail ; je leur en suis respectueusement reconnaissant.

Ma fonction d'enseignant en électronique sous la direction de Monsieur le Professeur J. Uebersfeld et de Monsieur J. Auvray, à qui j'adresse mes respectueux remerciements, a été très bénéfique à l'aspect technique de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur P. Thirion de l'Institut Français du Caoutchouc et Monsieur R. Hamelin de l'Ugine-Kuhlmann qui se sont intéressés à ce travail et nous ont fourni les échantillons étudiés.

J'ai bénéficié de l'aide généreuse de tout le personnel du laboratoire, en particulier de l'étroite et très amicale collaboration de W. Ghidalia et C. Debouzy, de la compétence et du dévouement de M. Boulay dans la réalisation de l'appareillage ; je leur en suis sincèrement reconnaissant.

Je remercie Monsieur J. Clavaud, Mademoiselle Staudenmann et Mademoiselle Fayt pour leur contribution à la réalisation de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

- CHAPITRE I -

GENERALITES 3

I-1- RESONANCE D'UN ENSEMBLE DE SPINS IDENTIQUES SANS INTERACTIONS. 3

I-2- RESONANCE D'UN SYSTEME DE SPINS EN INTERACTION. 4

I-2-1- Cas de deux spins couplés par l'interaction dipolaire. 4

I-2-2- Cas de 3 spins en interaction. 7

I-2-3- Cas de plusieurs spins en interaction. 7

I-3- RETRECISSEMENT DES RAIES DE RESONANCE DU AU MOUVEMENT DES SPINS. 10

I-4- APPLICATIONS. 13

I-4-1- Etude du benzène solide. 13

I-4-2- Cyclohexane solide. 14

I-4-3- Etude de l'hexaméthyldisilane en phase solide. 15

- CHAPITRE II -

METHODES GENERALES DE RETRECISSEMENT DES RAIES DE RESONANCE DES SOLIDES. 17

II-1- LES EFFETS DE L'INTERACTION ELECTRONS-NOYAUX. 17

II-2- LE REFERENTIEL TOURNANT. 19

II-3- LA METHODE DU CHAMP TOURNANT. 21

II-3-1- Calcul de l'aimantation longitudinale M_z. 22

II-3-2- Le temps de relaxation transversale T_{2r} dans le référentiel tournant. 23

II-3-3- L'hamiltonien effectif dans le cas de H_1 fort. 23

II-3-4- Etude de cas réels - limites du rétrécissement. 27

II-4- METHODE DES IMPULSIONS DEPHASEES. 30

II-4-1- Calcul de l'hamiltonien moyen. 31
II-4-2- Les séquences à deux impulsions. 33
II-4-3- Effets d'une séquence à quatre impulsions déphasées. 36
II-4-4- Facteurs limitant le rétrécissement. 37

- CHAPITRE III -
ETUDE DES EFFETS DE ROTATION 39

III-1- ETUDE DE L'INTERACTION DIPOLAIRE. 40

III-1-1- Calcul de la valeur moyenne de $\mathcal{H}_d$. 40
III-1-2- Etude de la raie centrale. 42
III-1-3- Invariance du second moment par rotation. 43

III-2- VERIFICATIONS EXPERIMENTALES DES RESULTATS PRECEDENTS. 47

III-2-1- Rétrécissement par rotation, de raie des protons dans le chlorure de polyvinyle. 47
III-2-2- Rétrécissement de raie des protons de polychloroprène. 59

III-3- ETUDE DE L'HAMILTONIEN DU DEPLACEMENT CHIMIQUE. 64

III-4- ETUDE DE L'HAMILTONIEN SPIN-SPIN INDIRECT EN ROTATION. 66

III-5- HAMILTONIEN EFFECTIF DU SPECTRE CENTRAL. 67

- CHAPITRE IV -
APPAREILLAGE 69

IV-1- TURBINE A AIR COMPRIME. 69

IV-1-1- Suspension. 70
IV-1-2- Entraînement - Guidage. 71
IV-1-3- Réalisation. 72
IV-1-4- Performances. 72
IV-1-5- Fonctionnement à température variable. 77

IV-2- SPECTROGRAPHE R.M.N. 77
IV-2-2- Etalonnage du balayage en champ. 78

- CHAPITRE V -

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DU PROTON
ET DU FLUOR DANS LES POLYMERES. 81

V-1- TRANSITION VITREUSE DANS LES POLYMERES. 81

V-1-2- Cas des élastomères. 82

V-2- ETUDE DU POLYISOPRENE. 83

V-2-1- Structure macromoléculaire. 83
V-2-2- Polymérisation radicalaire. 84
V-2-3- Etude en R.M.N. 84
V-2-4- Etude en rotation. 86

V-3- POLYBUTADIENE. 89

V-3-1- Structure macromoléculaire. 89
V-3-2- Importance du mouvement segmental. 90
V-3-3- Etude en rotation. 91

V-4- COPOLYMERE BUTADIENE-NITRILE ACRYLIQUE. 92

V-5- COPOLYMERES BUTADIENE-STYROLENE. 92

V-5-1- SBR 1500. 92
V-5-2- SS 260 (copolymère butadiène-styrolène à 63% de styrolène). 95

V-6- POLYMERES FLUORES. 96
V-6-1- Propriétés des polymères fluorés. 96
V-6-2- Etude par rotation des copolymères. 97
V-6-3- Etude des enchaînements des monomères. 99
V-6-4- Teneur en C_3F_6 des copolymères. 103

- CHAPITRE VI -

LARGEUR DE RAIE EN ROTATION
ET TEMPS DE CORRELATION DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES. 104

VI-1-1- Largeur instrumentale. 105
VI-1-2- L'effet de la relaxation spin-réseau. 105
VI-1-3- Influence de la fréquence de rotation. 107

VI-2- EFFET DE LA ROTATION MACROSCOPIQUE, EN PRESENCE DES MOUVEMENTS INTERNES DANS L'ECHANTILLON. 107

VI-2-1- Cas des mouvements sans corrélation. 108

VI-2-2- Cas général. 109

VI-3- LARGEUR DE RAIE DE L'ECHANTILLON TOURNANT, EN PRESENCE DE MOUVEMENTS INTERNES. 110

VI-3-1- Echantillon statique. 110

VI-3-2- Effet de la rotation macroscopique de l'échantillon. 111

VI-4- APPLICATION AUX POLYMERES. 113

VI-4-1- Largeur de raie statique. 113

VI-4-2- Largeur de raie en rotation. 114

VI-5- DETERMINATION DES TEMPS DE CORRELATION DES MOUVEMENTS INTERNES. 116

VI-5-2- Analyse des résultats. 116

VI-6- ETUDE DES MOUVEMENTS DANS LES POLYMERES PAR LES METHODES DE RELAXATIONS. 120

VI-7- ETUDE DU POLYBUTADIENE,A TEMPERATURE VARIABLE. 123

VI-8- ETUDE DES POLYMERES GONFLES. 127

VI-9- ETUDE PAR ROTATION,DES SOLUTIONS DE POLYMERES. 127

CONCLUSION. 131

ANNEXE I- Effets de rotation macroscopique sur les termes symétrique et antisymétrique de l'hamiltonien J . 133

A-I-1- Etude du tenseur $\|J_{ij}\|_s$ en rotation. 133

A-I-2- Etude de $\|J\|_{as}$. 134

ANNEXE II-Etude de l'interaction quadrupolaire $\mathcal{H}_Q$ en rotation. 135

ANNEXE III- Schémas électroniques. 136

ANNEXE IV- Calculs. 139

ANNEXE V- Araldite en cours de polymérisation. 141

BIBLIOGRAPHIE. 143

INTRODUCTION

Les structures fines de déplacements chimiques que l'on observe habituellement en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire haute résolution des liquides, sont masquées dans les solides par l'important élargissement dipolaire. Dans l'état liquide, par suite de mouvements de réorientation et de translation rapides et de caractère isotrope des molécules, l'interaction dipolaire est pratiquement moyennée à zéro.

Il est cependant possible, dans le cas d'un solide, de supprimer les interactions dipolaires en faisant tourner rapidement l'échantillon suivant un axe incliné par rapport au champ directeur $\vec{H}_o$ (Andrew, Nottingham), à condition toutefois, que l'angle d'inclinaison α_m ait pour valeur 54°,44' et que de plus, la fréquence de rotation soit voisine de la largeur de raie statique de l'échantillon.

C'est ainsi qu'un important rétrécissement de raie de Na^{23} a été observé par la rotation d'un monocristal de Na Cl ; de même, des structures de déplacements chimiques ont pu être résolues par Andrew dans le cas de P^{31} où les largeurs de raie en phase solide n'excédent guère quelques kilohertz.

Dans l'état actuel des techniques de rotation, les vitesses nécessaires au rétrécissement sont impossibles à réaliser dans le cas du proton ou du fluor, où les largeurs de raie en réseau rigide sont habituellement de quelques dizaines de kilohertz.

On peut cependant envisager le cas des substances où, par suite de mouvements moléculaires restreints, la raie de résonance se trouve partiellement rétrécie. Dans ce travail, nous présentons l'étude des effets de la rotation rapide de l'échantillon sur la résonance du proton et du fluor dans de telles situations, en particulier pour les élastomères. Pour ces derniers, au dessus de la température de transition vitreuse, la largeur de raie est de quelques kilohertz ; des vitesses de rotation de cet ordre sont atteintes grâce aux turbines à suspension gazeuse.

D'autres expériences de rotation d'échantillon sur les polymères en structure rigide ont été récemment réalisées par Schnabel (Iéna) et par Doskocilova et al.(Prague).

Différentes méthodes de rétrécissement de raie de résonance des solides, dans lesquelles l'opérateur spin de l'hamiltonien dipolaire est modulé, ont été proposées par Lee et Goldburg (champ tournant) et par Waugh et al. (impulsions radiofréquences déphasées).

Notre étude débute par une discussion sur les possibilités des méthodes précédentes et leur comparaison à celles de l'échantillon tournant.

Nous décrivons ensuite (chapitre IV) notre montage expérimental et en particulier la turbine à air comprimé qui nous permet d'atteindre une vitesse de rotation de 3000t/s. Le chapitre V est consacré à l'étude des déplacements chimiques et nous déterminons ainsi, dans le cas des copolymères, les teneurs en monomères et leur mode d'enchaînement.

Nous montrons, dans le chapitre VI, que la rotation d'échantillon permet de fournir d'intéressants renseignements sur la dynamique des mouvements internes dans ces composés. Pour conclure, nous proposons différentes applications de cette technique.

- CHAPITRE I -

GENERALITES

I-1 - Résonance d'un ensemble de spins identiques sans interactions.

L'hamiltonien Zeeman dans un champ statique $\vec{H}_o$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_o = - \gamma \hbar \vec{H}_o \cdot \sum_i \vec{I}_i = - \gamma \hbar H_o \sum_i I_{iz} \qquad (1\text{-}1)$$

où γ est la constante gyromagnétique de spin.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck.

$\vec{I}$: opérateur moment cinétique de spin.

I_z : projection de $\vec{I}$ sur $\vec{H}_o$ choisi comme axe des z ; les valeurs propres de I_z dans notre cas (spins 1/2) étant ± 1/2.

Il en résulte deux valeurs propres pour $\mathcal{H}_o$ donc deux niveaux Zeeman nucléaires :

$$E_1 = - \frac{1}{2} \gamma \hbar H_o \ , \qquad E_2 = + \frac{1}{2} \gamma \hbar H_o$$

Supposons le système de spins en équilibre thermique avec le réseau (milieu environnant constitué par les électrons entourant les noyaux et les autres atomes). Les populations des niveaux d'énergie sont alors régies par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \left(- \frac{\gamma \hbar H_o}{kT} \right) \simeq 1 - \frac{\gamma \hbar H_o}{kT} \qquad (1\text{-}2)$$

Une radiation électromagnétique de fréquence ν_o, convenablement polarisée, peut induire des transitions entre ces niveaux si :

$$\nu_o = \frac{E_1 - E_2}{h}$$

d'où la condition classique de résonance :

$$\omega_o = \frac{\nu_o}{2\Pi} = \gamma H_o \qquad (1\text{-}3)$$

En réalité, d'après la théorie d'Einstein, la probabilité de transition par absorption est égale à la probabilité de transition par émission stimulée mais du fait que $N_1 > N_2$ on va avoir une absorption globale par le système de spins de l'énergie électromagnétique ; ce qui va correspondre théoriquement à la détection d'une raie d'absorption infiniment étroite.

En fait, même dans le cas supposé de spins sans interactions, la raie présente une certaine largeur.

Une première cause d'élargissement est l'inhomogénéité du champ appliqué dans le volume d'échantillon laquelle introduit une dispersion des fréquences de résonance. Cette source est externe au système et l'élargissement qui en résulte est dit inhomogène.

Une autre cause d'élargissement, fondamentalement différente, est introduite par la relaxation spin-réseau. C'est par ce mécanisme que le système de spins une fois pertubé retourne à l'équilibre thermique avec le réseau ; ce retour est caractérisé par un temps T_1 de relaxation spin-réseau. Ce temps représente la durée de vie d'un spin dans un état Zeeman donné et produit, d'après le principe d'incertitude, un élargissement de raie de l'ordre de $1/T_1$.

Ainsi l'élargissement inhomogène est dû au couplage des spins avec le champ appliqué alors que la largeur $1/T_1$ provient du couplage des spins avec le réseau ; nous verrons au prochain paragraphe que le couplage entre les spins est un mécanisme d'élargissement bien plus important que les deux autres.

I-2 - Résonance d'un système de spins en interaction.

I-2-1- Cas de deux spins couplés par l'interaction dipolaire.

Le couplage dipolaire entre deux spins I_1 et I_2 est caractérisé par l'énergie d'interaction de leur moment magnétique $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$.

En appelant $\vec{r}$ le vecteur joignant ces spins, l'hamiltonien de l'interaction dipolaire s'écrit :

$$\mathcal{H}'_d = \frac{\vec{\mu}_1 . \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 . \vec{r})\,(\vec{\mu}_2 . \vec{r})}{r^5} \qquad (1\text{-}4)$$

avec $\vec{\mu}_1 = \gamma \hbar \vec{I}_1$; $\vec{\mu}_2 = \gamma \hbar \vec{I}_2$

$$\mathcal{H}'_d = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} \left| \vec{I}_1 . \vec{I}_2 - 3 \frac{(\vec{I}_1 . \vec{r})(\vec{I}_2 . \vec{r})}{r^2} \right| \qquad (1\text{-}5)$$

L'hamiltonien total du système placé dans un fort champ $\vec{H}_o$ s'écrit :

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}'_d$$

$\mathcal{H}'_d$, étant beaucoup plus petit que $\mathcal{H}_o$, peut être traité comme une perturbation.

Le calcul détaillé [1] conduit à ne garder dans l'hamiltonien perturbateur $\mathcal{H}'_d$ qu'une partie $\mathcal{H}_d$ dite adiabatique ou séculaire (ou encore interaction dipolaire tronquée) que l'on écrira sous forme :

$$\mathcal{H}_d = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2r^3} (1 - 3\cos^2\theta)(\vec{I}_1 . \vec{I}_2 - 3 I_{1z} I_{2z}) \qquad (1\text{-}6)$$

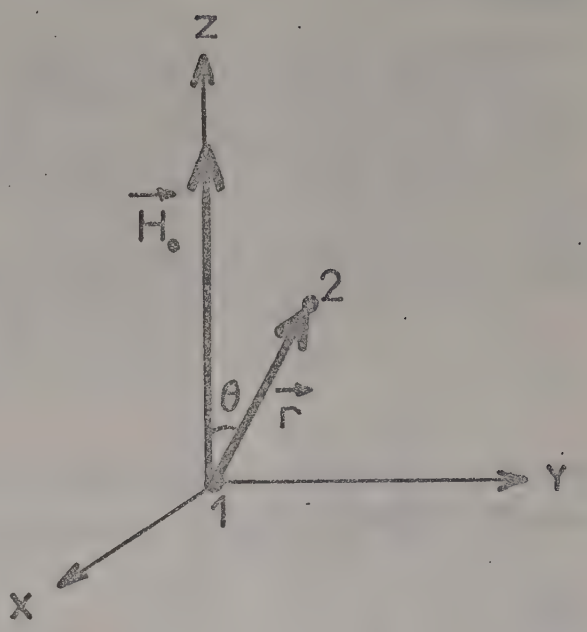


fig.I-1

θ étant l'angle entre le vecteur internucléaire $\vec{r}$ et le champ $\vec{H}_o$. (Fig.I-1)

Un Calcul des perturbations [2] montre alors que le système présente deux pulsations de résonance :

$$\omega_1 = \gamma H_o \pm \frac{3}{4} \frac{\gamma^2 \hbar}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \qquad (1\text{-}7)$$

Symétriques par rapport à la fréquence de résonance des spins isolés. Ce phénomène de dédoublement est tout à fait analogue de celui des circuits résonants classiques couplés. La distance entre les raies de résonance :

$$\Delta\omega = \frac{3}{2} \frac{\gamma^2 \hbar}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \qquad (1\text{-}8)$$

est à la fois fonction de $|\vec{r}|$ et de l'orientation de ce vecteur par rapport au champ $\vec{H}_o$.

Ce résultat a été appliqué dans de nombreux hydrates cristallins à la détermination de la longueur et de l'orientation du vecteur joignant les protons

des molécules d'eau.

Pake [2] a étudié les signaux R.M.N. d'un monocristal de gypse ($Ca\,SO_4,\,2H_2O$) ; les protons sont disposés par paires dans des molécules d'eau qui sont relativement isolées les unes des autres. Le spectre (fig. I-2) est composé de deux doublets montrant l'existence de deux directions p-p ; leur largeur est attribuée aux interactions entre les différentes paires de protons.

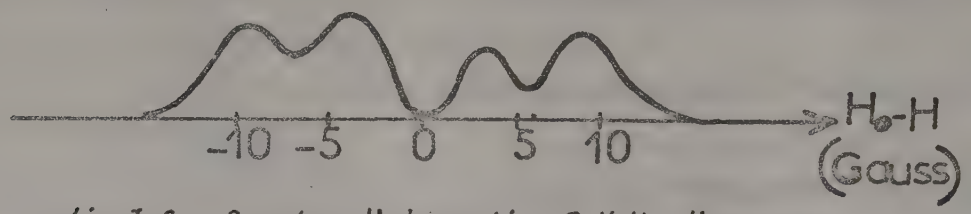


fig.I-2 Spectre d'absorption R.M.N. d'un monocristal de gypse ; le champ $\vec{H}_o$ étant incliné de 54° par rapport à la direction (100).

Nous avons étudié le spectre R.M.N. d'un monocristal de chlorate de baryum monohydraté [$Ba(ClO_3)_2,\,H_2O$] et vérifié qu'il existe une seule direction p-p. (fig.I-3)

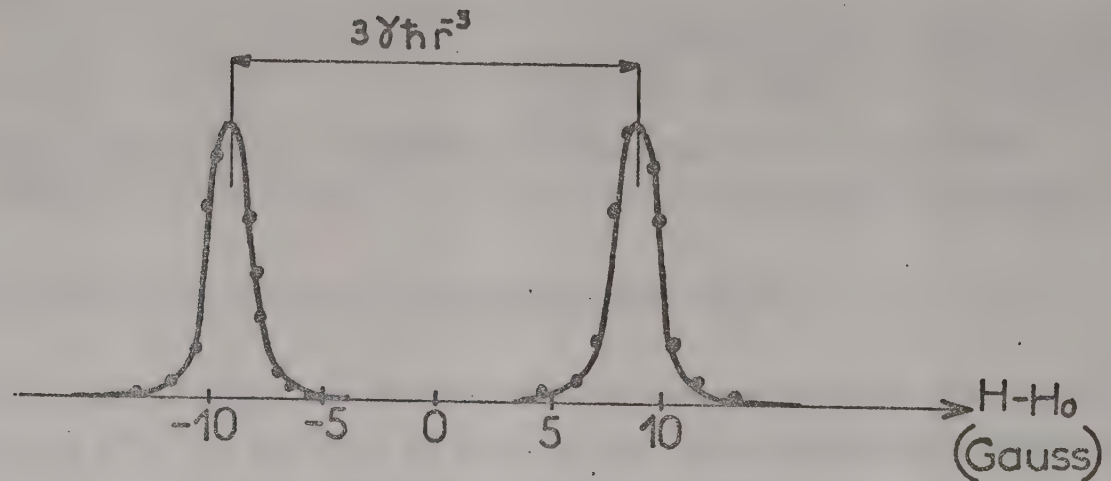


fig. I-3. Raies de résonance à 28 MHz des protons d'un monocristal de [$Ba(ClO_3)_2,\,H_2O$] ; la direction p-p étant parallèle à $\vec{H}_o$. La présence d'un seul doublet montre qu'il existe une seule direction p-p dans ce monocristal. L'écartement entre les raies permet de déterminer la distance de 1,65 A° entre les protons de la molécule H_2O.

Si on étudie non plus un monocristal mais une poudre dans laquelle toutes les orientations θ sont également probables on obtient le spectre en trait discontinu de la fig.I-4.
La courbe en trait plein représente la forme théorique calculée par Pake[2] en tenant compte des interactions entre paires voisines.

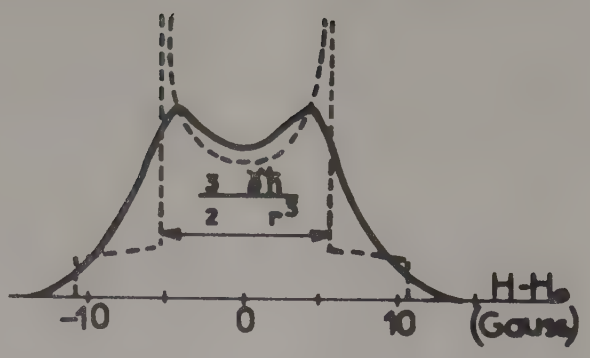


fig.I-4. Formes de raie calculées par Pake pour une poudre de gypse. En trait pointillé : on envisage les différents cristallites orientés au hasard mais en négligeant les interactions entre paires voisines. En tenant compte de ces interactions sous forme d'un élargissement gaussien on obtient la courbe en trait plein.

I-2-2- Cas de 3 spins en interaction.

En négligeant les interactions entre triades et par un calcul de perturbations assez fastidieux, Andrew et Bersohn[3] ont trouvé la forme théorique du spectre d'absorption dans le cas où les spins occupent les sommets d'un triangle équilatéral. (fig.I-5)
La courbe en trait plein de la figure I-5 représente le spectre théorique en tenant compte des interactions entre groupes voisins.

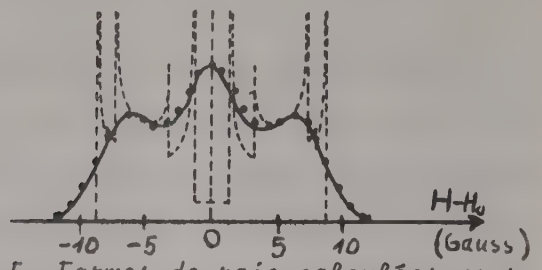


fig.I-5. Formes de raie calculées pour une poudre contenant des groupes de trois protons disposés aux sommets d'un triangle équilatéral, en négligeant les interactions entre groupes voisins (la courbe en pointillé) et en tenant compte de ces interactions (en trait continu). Les points expérimentaux sont ceux de l'acide nitrique monohydraté [4] montrant l'existence de l'ion H_3O^+.

I-2-3- Cas de plusieurs spins en interactions.

L'examen des résultats précédents montre que la détermination de la forme de la raie d'absorption se complique très vite avec le nombre de spins en interaction ; de plus, pour être rigoureux, il faut tenir compte des interactions secondaires dûes aux couplages des groupes voisins. On devrait donc écrire l'hamiltonien total du système de spins en interaction dipolaire sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_d = -\gamma\hbar H_o \sum_i I_{iz} + \sum_{i<j} \frac{\gamma^2\hbar^2}{2r_{ij}^3} (1-3\cos^2\theta_{ij}) \times$$

$$\left| \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3I_{iz} I_{jz} \right| \quad (1\text{-}9)$$

La recherche des états propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ est en fait un problème inextricable et n'a pas de solution exacte. Ainsi on ne peut pas prévoir en général la forme théorique de la raie d'absorption d'un système de spins.
Il est cependant possible, comme l'a montré Van Vleck[5] , de calculer les moments de la raie de résonance.

Soit une courbe de résonance représentée par une fonction $f(\omega)$ normalisée ayant un maximum à ω_o. On définit le moment d'ordre n par rapport à ω_o par l'expression :

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_o)^n f(\omega)\, d\omega \qquad (1\text{-}10)$$

Le développement du calcul des moments à partir de l'hamiltonien (1-9) montre que, sans avoir à connaître les états propres de l'hamiltonien, les différents moments s'expriment au moyen de la trace de certains opérateurs de spin.[6]
Les raies de résonance étant symétriques par rapport à ω_o[6] les moments d'ordre impairs sont nuls. En pratique, en raison des difficultés expérimentales et théoriques, on ne mesure guère que le second ou le quatrième moment.
Le second moment que nous désignerons dans la suite par S est donné par :

$$M_2 = S = -\frac{\mathrm{Tr}\{[\mathcal{H}_d/\hbar\,,\, I_x]^2\}}{\mathrm{Tr}\{[I_x]^2\}}\,, \qquad (1\text{-}11)$$

et le quatrième moment par : $$M_4 = \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathcal{H}_d/\hbar\,,\,[\mathcal{H}_d/\hbar\,,\,I_x]]^2\}}{\mathrm{Tr}\{[I_x]^2\}} \qquad (1\text{-}12)$$

I_x étant l'opérateur composante du moment cinétique total sur x : $I_x = \sum_i I_{ix}$

Dans le cas d'un monocristal on obtient :

$$S = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1) N^{-1} \sum_{i<j} \frac{(1-3\cos^2\theta_{ij})^2}{r_{ij}^6} \qquad (1\text{-}13)$$

N étant le nombre total de spins résonants.

Remarque . Le second moment ainsi calculé selon (1-10) s'exprime en unité de pulsations donc en (radian/seconde)^2.

Dans le cas d'une poudre, composée d'un ensemble de grains monocristallins disposés de manière isotrope dans l'espace, le second moment est obtenu en prenant la moyenne isotropique de $(1-3\cos^2\theta_{ij})^2$:

$$S = \frac{6}{5} I(I+1)\gamma^4\hbar^2 N^{-1} \sum_{i<j} r_{ij}^{-6} \qquad (1\text{-}14)$$

On cherche souvent à décomposer le second moment S en deux parties, S', contribution intramoléculaire et S", la contribution intermoléculaire ; l'intérêt de cette séparation apparaîtra plus tard.

La détermination de la forme de raie nécessite la connaissance de tous les moments de la courbe. Il n'est pas possible, en particulier, de tirer des conclusions quant à la forme et la largeur de raie par la seule connaissance du second moment. Néanmoins dans le cas des solides en réseau rigide on peut représenter la raie de résonance, avec une assez bonne approximation, par une gaussienne :

$$f(\omega) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\Pi}} \exp\left(-\frac{(\omega-\omega_o)^2}{2\Delta^2}\right) \qquad (1\text{-}15)$$

auquel cas la largeur à mi-hauteur δ et le second moment sont reliés très simplement par :

$$\delta = 2\sqrt{2\mathrm{Log}2}\ .\ \sqrt{S} \qquad (1\text{-}16)$$

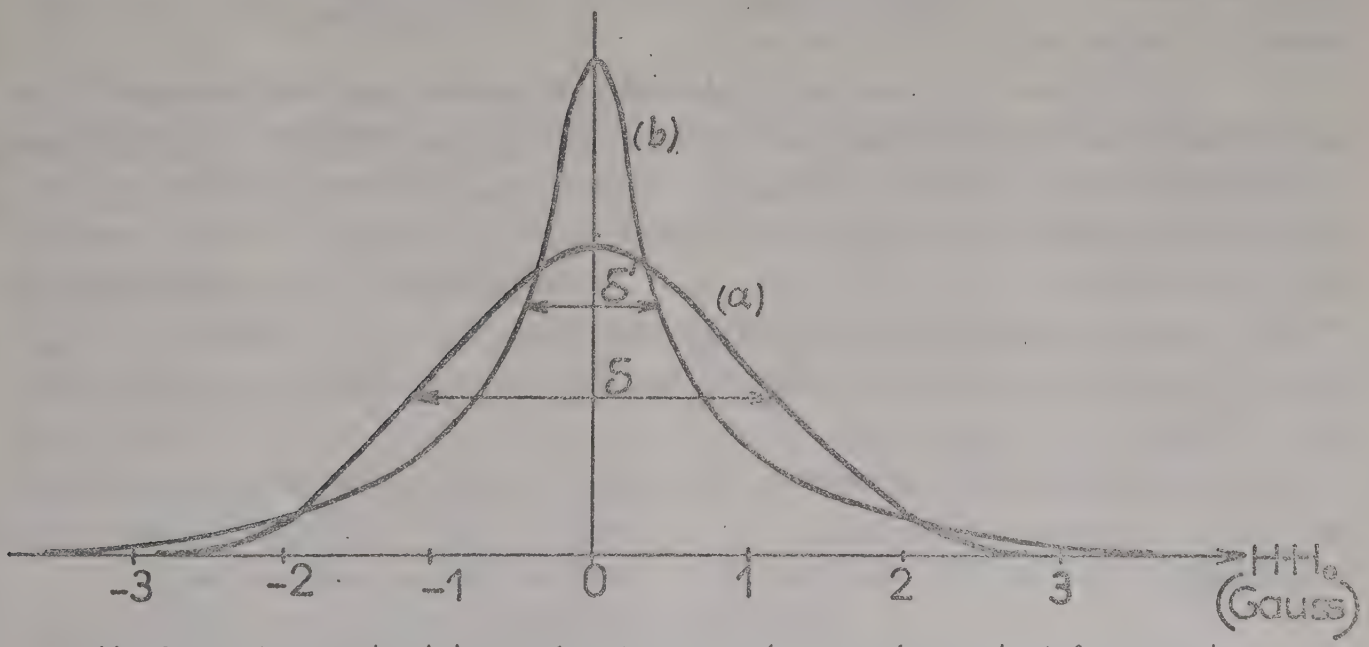


fig.1-6. La courbe (a) représente une raie gaussienne dont le second moment est de 1G^2 ; sa largeur à mi-hauteur conformément à (1-16) est de 2,36 G. La courbe (b) est une raie à partie centrale lorentzienne dont le second moment est aussi de 1G^2 alors que sa largeur à mi-hauteur δ' n'est que de 0,86 G.

Les raies étroites des liquides sont, par contre, très différentes de la forme gaussienne et peuvent être souvent représentées, dans leur partie centrale, par une courbe lorentzienne :

$$f(\omega) = \frac{\delta'}{2\pi} \cdot \frac{1}{\frac{\delta'^2}{4} + (\omega - \omega_o)^2} \qquad (1\text{-}17)$$

où la largeur à mi-hauteur $\delta' < \delta$ (voir fig. I-6).

La méthode des moments à été largement utilisée en R.M.N. pour la détermination des structures à l'état solide. De plus l'étude des variations du second moment permet d'obtenir des informations sur les mouvements moléculaires dans des solides.

I-3- Rétrécissement des raies de résonance dû au mouvement des spins.

Nous venons de voir que le second moment où la largeur des raies de résonance dans des solides proviennent principalement des interactions dipolaires magnétiques.

Si, par suite des rotations ou des réorientations moléculaires, les spins résonants entrent en mouvement la raie de résonance se trouve généralement rétrécie. En effet dans ces conditions l'hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_d$ (1-6) devient fonction du temps et si le mouvement est suffisamment rapide c'est la moyenne de $\mathcal{H}_d$ prise sur le mouvement qui détermine la largeur de raie.

Introduisons un temps de corrélation τ_c caractérisant le mouvement (la période dans une rotation classique). A la largeur dipolaire $\Delta\omega$ de la raie en réseau rigide on peut lier, d'après le principe d'incertitude, la durée de vie T_2 de l'état d'un spin par : $\Delta E . T_2 \simeq \hbar$ avec $\Delta E = \hbar \Delta\omega$ soit $T_2 \simeq \frac{1}{\Delta\omega}$.

Si pendant sa durée de vie T_2 le spin n'est pas affecté par le mouvement parce que $\tau_c > T_2$ alors la raie n'est pas modifiée. Par contre si $\tau_c < T_2$ le spin voit la totalité du mouvement et il faut faire intervenir la moyenne de l'interaction dipolaire prise sur un temps T_2.

En résumé, un mouvement devient efficace lorsque sa fréquence de corrélation est du même ordre de grandeur ou supérieure à la largeur de raie, exprimée en hertz, avant le mouvement.

La diminution du second moment par le mouvement paraît en contradiction avec son expression théorique (1-11). En effet tous les termes dûs aux mouvements de spins apparaissant dans l'hamiltonien $\mathcal{H}_d$ commutent avec I_x et ne peuvent pas modifier le commutateur ; le second moment doit donc demeurer constant, ce qui ne signifie pas nécessairement que la forme de raie reste inchangée. Par ailleurs

Pake [7] a montré que le quatrième moment du spectre augmente par des mouvements nucléaires. En combinant ces deux résultats on doit s'attendre, en réalité, à un rétrécissement de la partie centrale de la raie accompagné d'accroissement de l'amplitude des ailes. Nous verrons au chapitre III que sous l'effet d'une rotation uniforme la raie de résonance s'affine ; il apparaît en même temps des raies satellites de part et d'autre de la raie centrale. Bien que de faible amplitude, ces satellites apportent une contribution importante au second moment qui reste ainsi invariant dans ce mouvement.

En réalité les réorientations moléculaires dans un solide ne peuvent pas être considérées comme une rotation uniforme. On peut souvent les décrire par des sauts aléatoires de la molécule, d'une position d'équilibre à une autre, caractérisés par un temps de corrélation τ_c. Les satellites forment alors une série de bandes continues dont la largeur en fréquence est de l'ordre de $1/\tau_c$. En pratique, lorsque les fréquences de corrélation des réorientations sont beaucoup plus importantes que la largeur de raie, les satellites s'éloignent, tout en diminuant d'amplitude, de la raie centrale rétrécie ; ils deviennent ainsi pratiquement inobservables.

Dans la suite on s'intéressera au second moment apparent dû à la raie centrale. On définit un facteur de réduction ρ du second moment par :

$$\rho = \frac{S_{\text{raie centrale}}}{S_{\text{réseau rigide}}} = \frac{\overline{\Sigma\,(1-3\cos^2\theta_{ij})^2\, r_{ij}^{-6}}}{\Sigma\,(1-3\cos^2\theta_{ij})^2\, r_{ij}^{-6}} \qquad (1\text{-}18)$$

La valeur de ρ dépend du type de mouvement.

Le tableau T-1 représente les valeurs de ρ dans le cas d'une poudre polycristalline pour quelques réorientations simples d'un groupe ou d'une molécule considérés comme rigides. Dans ce cas, les distances spin-spin restent constantes et l'effet de moyenne influe uniquement sur θ.

Le calcul du facteur de réduction de la partie intermoléculaire du second moment où r et θ varient simultanément est en général inextricable ; il est habituellement évalué de façon empirique. Un modèle approché consiste à grouper tous les spins résonants d'une molécule en son centre de gravité et envisager l'interaction des groupes ainsi formés.

Ces résultats sont à la base de très nombreuses études des transitions et des réorientations dans les solides moléculaires.

On relève habituellement la courbe représentant les variations du second moment ou de la largeur de raie en fonction de la température. (fig.I-7).

Tableau T-1. Facteur de réduction ρ du second moment pour quelques réorientations moléculaires.

mouvements de réorientation	ρ	observations	exemples typiques
autour d'un axe A_2	$1-3\cos^2\gamma\sin^2\gamma$	ρ ne s'annule jamais ; son minimum étant de 1/4. pour $\gamma = \frac{\pi}{2}$ on a ρ=1	molécule H_2O dans les cristaux hydratés.
autour d'un axe A_n $n\geq 3$	$\frac{1}{4}(3\cos^2\gamma-1)^2$	$0<\rho<1$; dans les cas les plus fréquents $\gamma=\frac{\pi}{2}$ alors ρ=1/4. ρ=0 pour γ=54°,44'	Rotation du groupe CH_3 autour de son axe ternaire. réorientation de benzène autour de son axe senaire.
autour de deux axes A_n $n\geq 3$ (sans corrélations)	$\frac{1}{16}(3\cos^2\gamma-1)^2(3\cos^2\psi-1)^2$	$0<\rho<1$ si $\gamma = \psi = \pi/2$ alors ρ = 1/16. ρ = 0 si γ ou ψ = 54°,44'	hexaméthyldisilane (voir I-4-3)
autour d'un axe A_2 et d'un axe A_n $n\geq 3$ (sans corrélations)	$\frac{1}{4}(3\cos^2\gamma-1)^2 \times (1-3\cos^2\psi\sin^2\psi)$		
isotrope : toutes les orientations sont également probables.	0		réorientation des molécules dans des liquides.

γ : angle entre l'axe de réorientation et le vecteur spin-spin ; ψ : angle entre deux axes de réorientation

Cette courbe présente en général un ou plusieur paliers séparés par des transitions plus ou moins raides. Les transitions sont attribuées à l'apparition ou à l'accélération d'un type de mouvement que l'on cherche à prévoir en comparant les valeurs du second moment avant et après la transition.

Les renseignements obtenus par l'étude de la zone de rétrécissement sur la dynamique du mouvement sont en général imprécis. Du fait de l'existence des bandes latérales dans les ailes de la raie, la détermination du second moment devient très incertaine. Il serait alors préférable, pour la région intermédiaire, de mesurer plutôt la largeur de raie en fonction de la température et d'en déduire le temps de corrélation du mouvement.

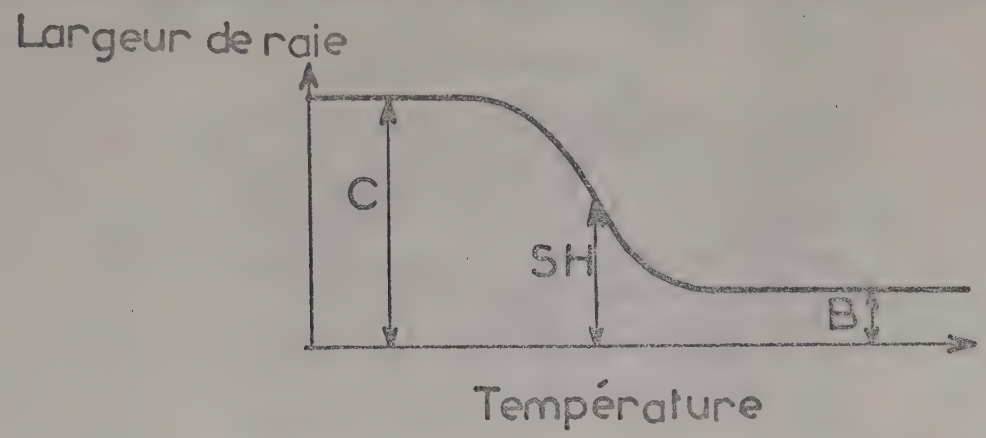


fig. I-7.

La formule la plus utilisée dans la littérature [8,9] est la suivante :

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\alpha\gamma\ \delta H} \quad tg\ \left(\frac{\Pi}{2} \cdot \frac{\delta H^2 - B^2}{C^2 - B^2}\right) \qquad (1\text{-}19)$$

où $\alpha = \sqrt{8Log2}$ et où δH, B et C sont définis sur la fig.I-7.
On obtient ainsi $\tau_c = f\ (T)$ dans la région de rétrécissement d'où éventuellement la valeur de l'enthalpie d'activation U : $\tau_c = \tau_o \exp\ (U/kT)$.

I-4- Ce paragraphe est consacré à l'application des résultats précédents à certains cas typiques de mouvements rencontrés dans les solides.

I-4-1- Etude du benzène solide [10].

Le benzène polycristallin a un second moment en réseau rigide d'environ 10 G^2.
On observe une zone de transition entre 90° et 120°K qui est attribuée à

la réorientation des molécules autour de leur axe senaire (fig.I-8).

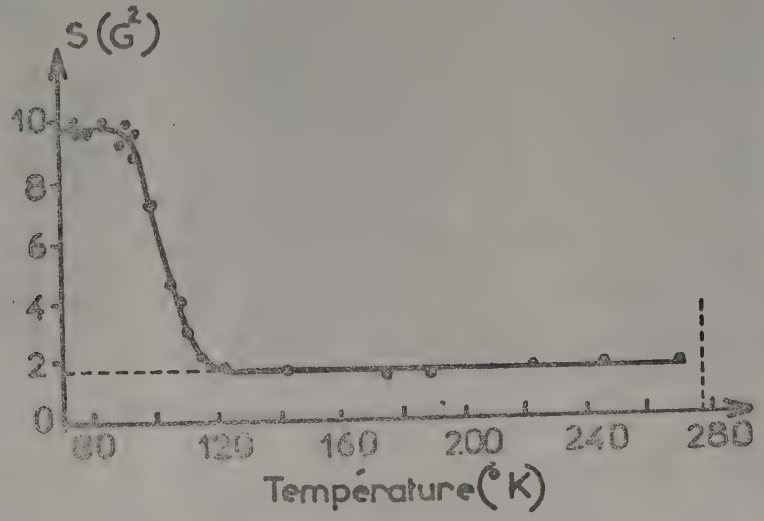


fig.I-8. Variations du second moment de la raie R.M.N., en fonction de la température, du benzène polycristallin. Pour des températures inférieures à 90°K le réseau peut être considéré comme rigide. Après la zone de transition le second moment reste inchangé jusqu'à des températures proches de la fusion ; ceci indique que le seul mouvement important est la rotation des molécules autour de leur axe d'ordre 6.

Cet axe étant perpendiculaire au plan de la molécule, on doit s'attendre à un facteur de réduction de 1/4 du second moment. La valeur expérimentale plus faible s'explique par une diminution simultanée de la contribution intermoléculaire.

I-4-2- Cyclohexane solide [11].

La courbe $\delta H = f(T)$ présente trois paliers ; la première transition autour de 160°K est dûe à la réorientation des molécules autour de leur axe ternaire, ce qui divise par quatre la contribution intramoléculaire du second moment. La seconde transition, vers 185°K, est attribuée aux réorientations quasi isotropiques des molécules qui ont pour effet d'annuler la contribution intramoléculaire et de réduire fortement la partie intermoléculaire. La contribution résiduelle disparaît aux

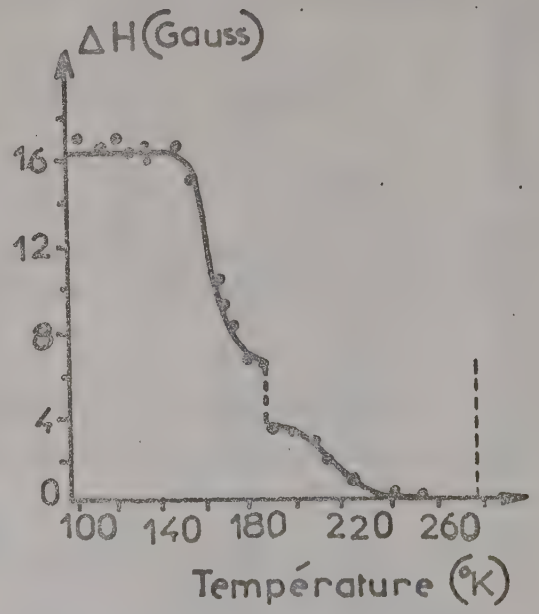


fig.I-9. Variations de la largeur de raie en fonction de la température du cyclohexane solide.

environs de 220°K (bien au dessous de la température de fusion 260°K) ; ceci implique un mouvement relatif isotrope des molécules indiquant un mécanisme d'autodiffusion dans la phase solide.

A ce propos, il est intéressant de noter la différence de comportement à haute température du cyclohexane et du benzène, bien qu'ils soient tous deux des hydrocarbures non polaires des poids moléculaires et des points de fusion et d'ébullition voisins. Or l'entropie de fusion du benzène est quatre fois plus importante que celle du cyclohexane; ceci explique la plus grande mobilité des molécules de cyclohexane.

I-4-3- Etude de l'hexaméthyldisilane $(CH_3)_3Si\text{-}Si(CH_3)_3$ en phase solide.[12].

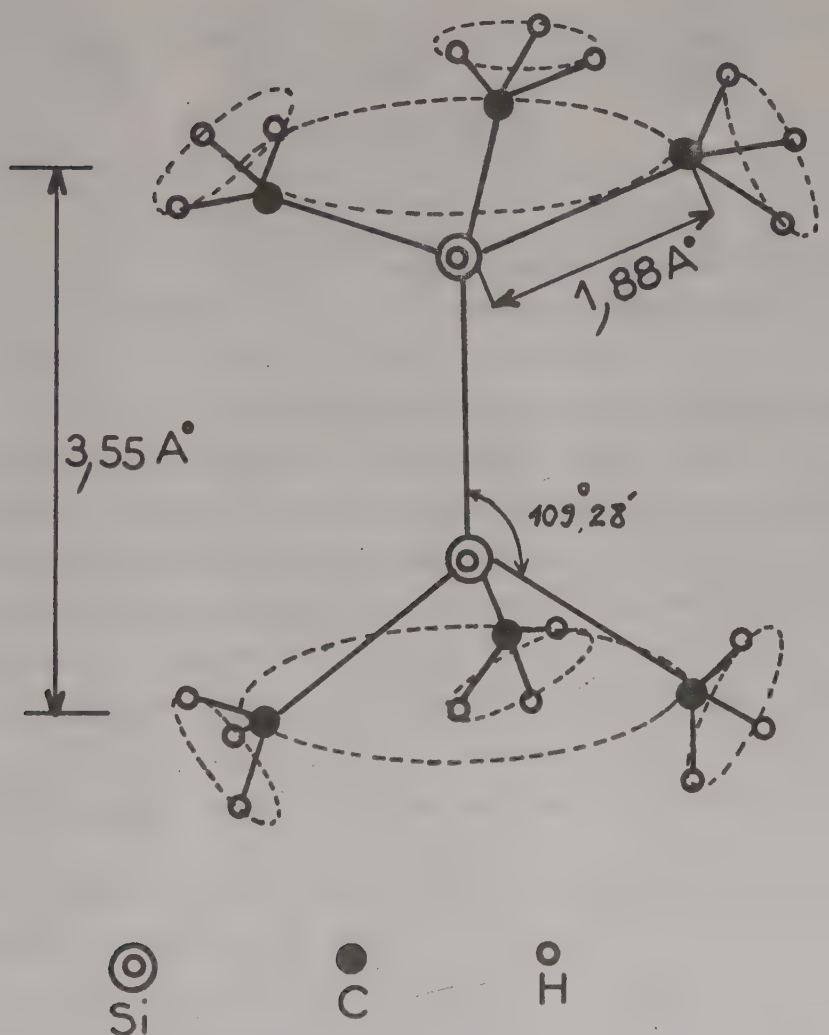


fig.I-10. Structure moléculaire de l'hexaméthyldisilane. En pointillé : les mouvements de rotation des atomes d'hydrogène de chaque groupe CH_3 et des trois groupes méthyle liés à chaque atome de silicium.

Le second moment du réseau rigide d'après la structure moléculaire (fig.I-10)

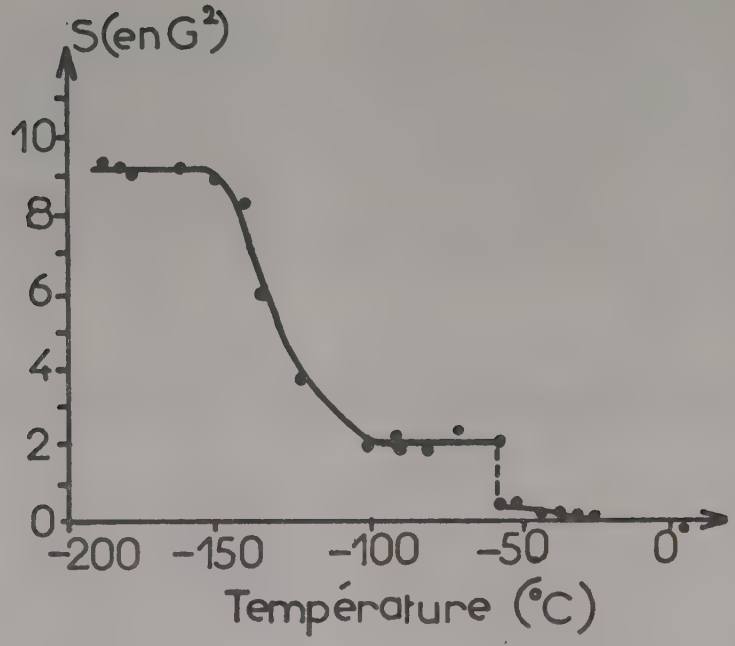


fig.I-11. Le second moment en fonction de la température de l'hexaméthyldisilane en phase solide.

est trouvé égal à 21,7 G^2 ; le premier palier, au dessous de -140°C, (courbe I-11) ne correspond donc pas au réseau rigide ; à ces température, la rotation des groupes CH_3 autour de leur axe ternaire est suffisamment rapide pour moyenner l'interaction entre les protons de chaque groupe. La transition observée au voisinage de -125°C est dûe à la rotation des trois groupes méthyle liés à un atome de Si autour de leur axe C'_3. La transition rapide de -60°C est attribuée aux réorientations isotropes de la molécule. Un processus d'autodiffusion, aux environs de - 30°C, tend à annuler la contribution intermoléculaire résiduelle.
Une étude analogue à été faite dans le cas de l'hexaméthyléthane.[13].

- CHAPITRE II -

METHODES GENERALES DE RETRECISSEMENT DES RAIES DE RESONANCE DES SOLIDES

II-1- LES EFFETS DE L'INTERACTION ELECTRONS-NOYAUX

Nous avons vu au premier chapitre que le couplage dipolaire entre les spins nucléaires, représenté par l'hamiltonien perturbateur $\mathcal{H}_d$ (1-6), constitue le principal mécanisme de l'élargissement des raies.
En réalité le couplage du système de spins avec le système électronique ajoute d'autres termes de perturbation à l'hamiltonien total (1-9).

L'image simple que l'on donne généralement de ce couplage est la suivante : une substance diamagnétique, placée dans un champ H_o, acquiert un moment diamagnétique par suite du mouvement de précession de ses électrons périphériques. Le courant équivalent à ce mouvement d'électrons produit à l'emplacement du noyau un champ local proportionnel à H_o. Le champ effectif vu par le noyau est alors :

$$H_e = H_o (1-\sigma) \qquad (2-1)$$

où la constante d'écran σ est indépendante du champ H_o mais dépend de l'environnement électronique du noyau.
De ce fait, des noyaux de même espèce engagés dans des groupes chimiquement différents présentent des fréquences de résonance différentes ; d'où le nom de "déplacement chimique" donné à σ.

L'interaction électrons-noyaux apporte un autre terme de perturbation

appelé "interaction spin-spin indirecte" dont l'interprétation est la suivante : le champ magnétique dû au spin μ_1 tend à déformer les couches électroniques qui produisent à leur tour un champ H' au niveau d'un autre spin μ_2. L'interaction entre H' et μ_2 est donc représentée par un terme bilinéaire $\mu_1 J_{12} \mu_2$ où J est la constante du couplage indirect.

La théorie générale des effets d'interaction électrons-noyaux prévoit en fait un caractère tensoriel des couplages σ et J [14], ce qui leur confère un comportement anisotrope dans les solides.

Du fait de leur origine électronique, les tenseurs σ et J contiennent des informations concernant les liaisons chimiques et les structures moléculaires. En tenant compte de ces termes de couplage, l'hamiltonien total d'une substance diamagnétique de spin 1/2 placée dans un champ H_o s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_J \qquad (2\text{-}2)$$

$\mathcal{H}_o$ et $\mathcal{H}_d$ sont respectivement les termes Zeeman et dipolaire déjà rencontrés. $\mathcal{H}_c$ représente l'hamiltonien du déplacement chimique et $\mathcal{H}_J$ l'hamiltonien du couplage spin-spin indirect, avec :

$$\mathcal{H}_c = \Sigma_i \gamma \hbar \vec{I}_i \| \sigma_i \| \vec{H}_o \qquad (2\text{-}3)$$

où $\|\sigma_i\|$ est le tenseur du déplacement chimique, et :

$$\mathcal{H}_J = h \sum_{i<j} \vec{I}_i \| J_{ij} \| \vec{I}_j \qquad (2\text{-}4)$$

Il faut noter qu'à l'inverse de $\mathcal{H}_d$ et $\mathcal{H}_J$, l'hamiltonien $\mathcal{H}_c$ dépend du champ H_o.

C'est donc l'ensemble $\mathcal{H}_d + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_J$, traité comme une perturbation, qui détermine la forme du spectre de résonance.

Evaluons l'importance relative de ces termes dans le cas des solides à forte concentration de protons : la largeur de raie d'un réseau rigide, déterminée par $\mathcal{H}_d$, est typiquement supérieure à 50 KHz, alors que la constante d'écran σ des protons, généralement inférieure à 10^{-5}, produit dans les champs usuels de R.M.N. de l'ordre de 10 KG. un déplacement de fréquence inférieur à 500 Hz ; l'effet de la constante J est encore plus faible ($\simeq$10Hz).

Ainsi des informations contenues dans les termes $\mathcal{H}_c$ et $\mathcal{H}_J$ sont complètement masquées dans les solides par l'important élargissement dipolaire.

Toutefois l'effet de ce dernier est fortement atténué en présence des mouvements internes et peut être même, dans le cas des liquides, complètement moyenné à zéro par de rapides réorientations isotropes du réseau.

Nous verrons au prochain chapitre que les mouvements de réorientation, tout en détruisant les anisotropies du déplacement chimique σ et de l'interaction spin-spin indirecte J, conservent néanmoins leur partie scalaire.

Ces termes scalaires sont effectivement observés dans les liquides et leur étude a conduit à de nombreuses applications dans le domaine de la résonance magnétique haute résolution.

Un effet analogue peut être produit, en phase solide, en rendant l'hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_d$ fonction du temps de façon telle que sa contribution moyenne soit nulle.

Une première méthode consiste à agir sur les variables d'espace (θ_{ij} et r_{ij}) de l'hamiltonien $\mathcal{H}_d$ (1-6), ce qui conduit à la technique de l'échantillon tournant introduite par Andrew [15,16], et qui sera traitée en détail au 3ème chapitre.

On peut tout aussi bien agir sur les variables de spin de $\mathcal{H}_d$, les fonctions d'espace restant inchangées ; ceci est à la base de la méthode du champ tournant développée par Lee et Goldburg[17], et de la méthode des impulsions multiples proposée par le groupe de Waugh [18] dont nous donnerons un aperçu aux prochains paragraphes.

II-2- LE REFERENTIEL TOURNANT

L'analyse de la réponse d'un système de spins à un champ radiofréquence se fait habituellement par l'un des 2 procédés suivants :

- La méthode du régime permanent, dans laquelle un champ HF de très faible amplitude (de façon à éviter la saturation) est continuellement appliqué au système ; ce champ est traité comme une petite perturbation des états propres de l'hamiltonien. On détecte le passage par la résonance en observant l'absorption de l'énergie radiofréquence, à l'aide d'une modulation lente de la fréquence HF ou du champ statique H_o.

- La méthode transitoire qui consiste à appliquer le champ radiofréquence $\omega_o = \gamma H_o$ sous forme d'une impulsion intense et brève d'amplitude H_1 choisie supérieure au champ local et de durée inférieure au temps de relaxation spin-spin $T_2 \simeq 1/\gamma H_{loc}$

de façon que pendant l'application de l'impulsion l'hamiltonien interne puisse être négligé.

Il est alors préférable de se placer dans un référentiel tournant autour de $\vec{H}_o$, à la fréquence HF, et dont l'axe X est aligné sur $\vec{H}_1$ (fig. II-1). L'effet, dans le référentiel tournant, de l'impulsion HF est une simple rotation de tous les moments magnétiques autour du champ $\vec{H}_1$.

Si avant l'application de l'impulsion HF le système de spins est en équilibre thermique, donc l'aimantation nucléaire parallèle à $\vec{H}_o$, après une impulsion de 90° les moments magnétiques seront alignés suivant Y ; ils vont précessionner par la suite autour de $\vec{H}_o$. L'interaction entre les spins a pour effet de détruire le synchronisme du mouvement des moments magnétiques individuels et d'introduire des déphasages entre eux ; la situation, au bout d'un temps t, dans le référentiel tournant, est représentée sur la figure II-2. On observe alors la décroissance de l'aimantation transversale qui suit l'impulsion de 90° : (fig. II-3).

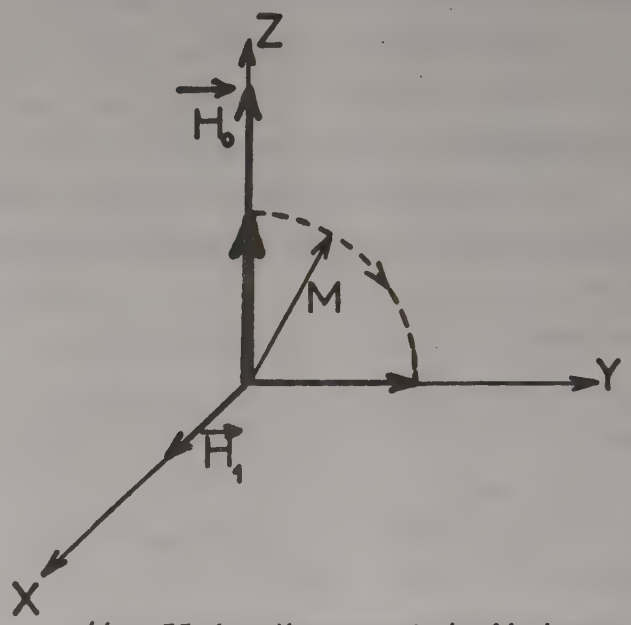


fig. II-1. Mouvement de l'aimantation, soumise à une impulsion HF de 90°, dans le référentiel tournant.

Lowe et Norberg [19], dans le cas des couplages dipolaires, et Abragam [20], dans le cas général, ont montré que l'enveloppe de cette précession libre consécutive à une impulsion de 90° n'est autre que la transformée de Fourier du signal de résonance du régime permanent.

Les mêmes informations sont fournies de façon équivalente par l'une ou l'autre expérience.

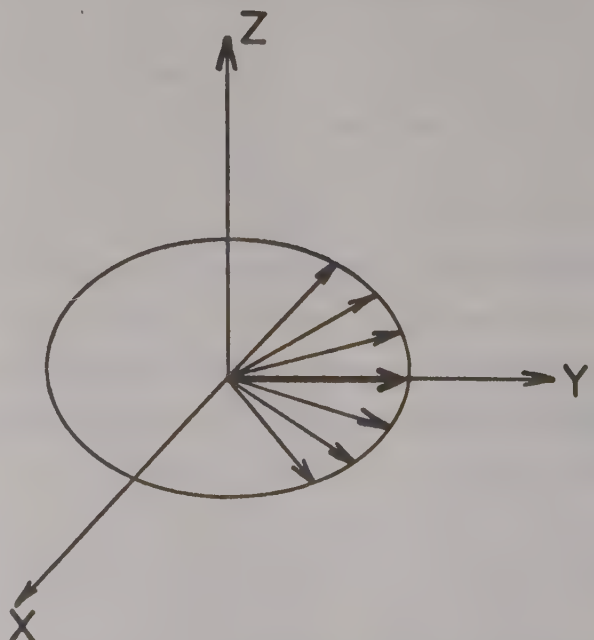


fig.II-2. Mouvement des moments magnétiques individuels à la fin de l'impulsion HF.

La méthode de Lee et Goldburg, que nous étudierons au prochain paragraphe est à rapprocher de celle de la précession libre : dans cette dernière on observe la précession de l'aimantation autour du champ statique $\vec{H}_0$ dans le référentiel du laboratoire, la méthode de L.G. consistant à observer la précession autour du champ $\vec{H}_1$ ou du champ effectif $\vec{H}_e$ dans le référentiel tournant.

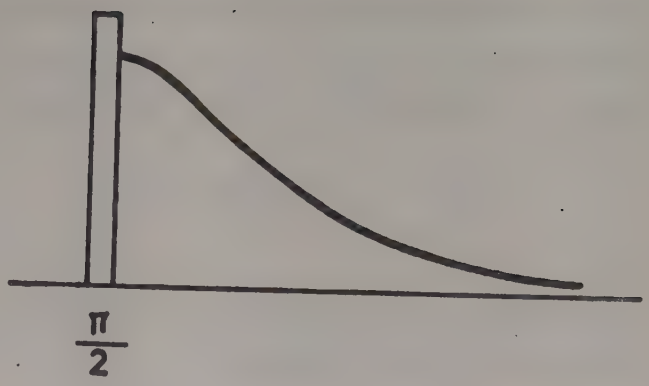


fig.II-3. L'enveloppe du signal de précession libre après l'application d'une impulsion de 90°.

II-3- LA METHODE DU CHAMP TOURNANT

Le système de spins préalablement en équilibre dans un champ statique $\vec{H}_0$, est soumis à une impulsion radiofréquence intense pendant un temps τ qui

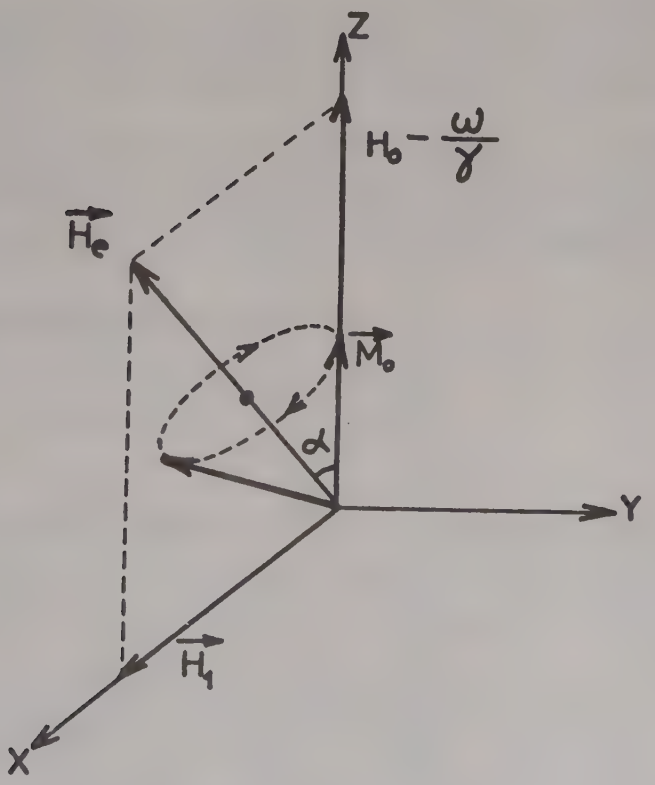


fig.II-4. Dans la méthode de L.G. le champ H_0 n'est pas placé à la résonance ; il en résulte, dans le référentiel tournant, une composante statique $H_0 - \omega/\gamma$ suivant z. Le champ effectif H_e autour duquel précessionne l'aimantation est alors incliné de α par rapport à H_0.

peut être supérieur au temps de relaxation spin-spin T_2 mais beaucoup plus court que T_1.

Dans le référentiel tournant le champ effectif :

$$\vec{H}_e = (H_o - \frac{\omega}{\gamma})\vec{k} + H_1\vec{i} \qquad (2\text{-}5)$$

est statique (fig.II-4). et le mouvement de l'aimantation $\vec{M}$ est une précession autour de $\vec{H}_e$ à la fréquence :

$$\omega_e = \gamma\,|\vec{H}_e| = \gamma\left[(H_o - \frac{\omega}{\gamma})^2 + H_1^2\right]^{1/2} \qquad (2\text{-}6)$$

II-3-1- Calcul de l'aimantation longitudinale M_z.

Si on suppose les spins sans interactions et les champs H_o et H_1 parfaitement homogènes, l'aimantation transversale est conservée pendant le temps τ et la composante M_z à la fin de l'impulsion est donnée par :

$$M_z(\tau) = M_o\,(\cos^2\alpha + \sin^2\alpha\,\cos\omega_e\tau) \qquad (2\text{-}7)$$

fonction sinusoïdale de pulsation ω_e dans laquelle α est l'angle entre les champs $\vec{H}_e$ et $\vec{H}_o$. Cette composante est mesurée par l'application d'une impulsion de 90° comme l'indique la figure II-5. Cette deuxième impulsion qui ne sert qu'à déterminer la composante longitudinale M_z peut aussi bien être appliquée après un temps t_d (fig.II-6). La grandeur mesurée est alors $M_z(\tau,t_d)$, proportionnelle à $M_z(\tau)$.

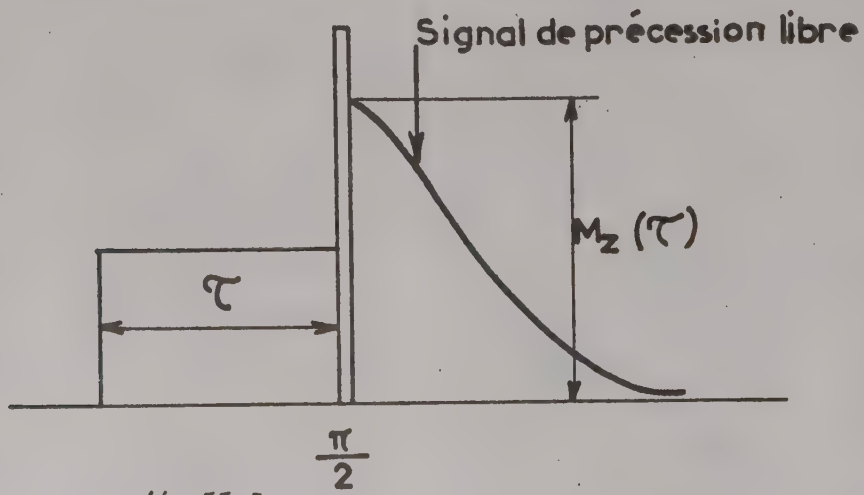


fig.II-5.

L'expérience consiste à relever cette composante longitudinale pour différentes valeurs de τ (fig.II-7. et II-8.).

Dans le référentiel tournant, le champ $\vec{H}_e$ joue le rôle d'un champ directeur (équivalent de $\vec{H}_o$ dans les expériences conventionnelles) et $M_z(\tau)$ représente la précession autour de $\vec{H}_e$.

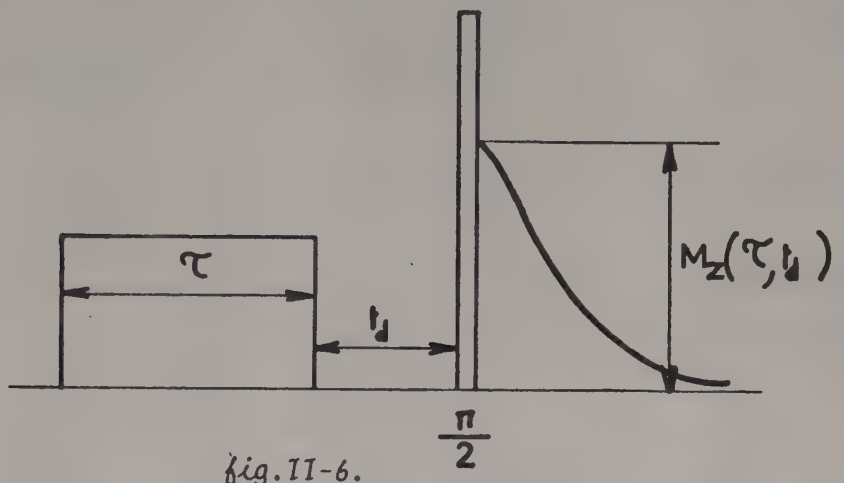


fig.II-6.

II-3-2- Le temps de relaxation transversale T_{2r} dans le référentiel tournant.

En présence de l'interaction dipolaire, le mouvement de l'aimantation autour de $\vec{H}_e$ est une précession amortie dont la constante de temps de décroissance représente le temps de relaxation spin-spin dans le référentiel tournant T_{2r} (fig.II-7 et II-8).

L'aspect remarquable de ces expériences réside dans le fait que, moyennant certaines hypothèses que l'on précisera dans la suite, ce temps T_{2r} dépend de α suivant :

$$T_{2r} = \frac{T_2}{\frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1)} \qquad (2\text{-}8)$$

et qu'en particulier pour α voisin de l'angle magique ($\alpha = \text{Arc cos } \frac{1}{\sqrt{3}}$) T_{2r} peut être de beaucoup supérieur à T_2 ce qui représente, en termes de transformée de Fourier, un rétrécissement de raie dans le référentiel tournant.

II-3-3- L'hamiltonien effectif dans le cas de H_1 fort.

L'hamiltonien d'un système de spins, en interaction dipolaire, placé dans un champ H_o et en présence d'un champ tournant H_1, s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_d$$

$$= - \gamma\hbar H_o \sum_{i=1}^{n} I_{iz} - \gamma\hbar H_1 \sum_{i=1}^{n} \left(I_{ix} \cos\omega t + I_{iy} \sin\omega t \right)$$

$$+ \sum_{i<j} \frac{\gamma^2\hbar^2}{2r_{ij}^3} (1-3\cos^2\theta_{ij}) (\vec{I}_i.\vec{I}_j - 3I_{iz}I_{jz}) \qquad (2\text{-}9)$$

Dans le référentiel tournant autour de $\vec{H}_o$ et dont l'axe x est pris suivant $\vec{H}_1$, ce même hamiltonien s'exprime par :

$$\mathcal{H}_r = - \gamma\hbar\left(H_o - \frac{\omega}{\gamma}\right) \sum_{i=1}^{n} I_{iz} - \gamma\hbar H_1 \sum_{i=1}^{n} I_{ix}$$

$$+ \sum_{i<j} \frac{\gamma^2\hbar^2}{2r_{ij}^3} (1-3\cos^2\theta_{ij})(\vec{I}_i.\vec{I}_j - 3I_{iz}I_{jz}) \qquad (2\text{-}10)$$

Dans ce référentiel, le champ effectif, devenu statique,

$$\vec{H}_e = (H_1)_x + \left(H_o - \frac{\omega}{\gamma}\right)_z$$

fait un angle $\alpha = \text{Arc tg} \dfrac{H_1}{H_o - \dfrac{\omega}{\gamma}}$

avec l'axe z.

La direction de $\vec{H}_e$ peut être choisie comme axe Z d'un nouveau référentiel tournant à la fréquence $\omega_e = \gamma |\vec{H}_e|$ (fig.II-6 bis). et l'hamiltonien du système dans ce référentiel incliné s'exprime, d'après Redfiel[21], par :

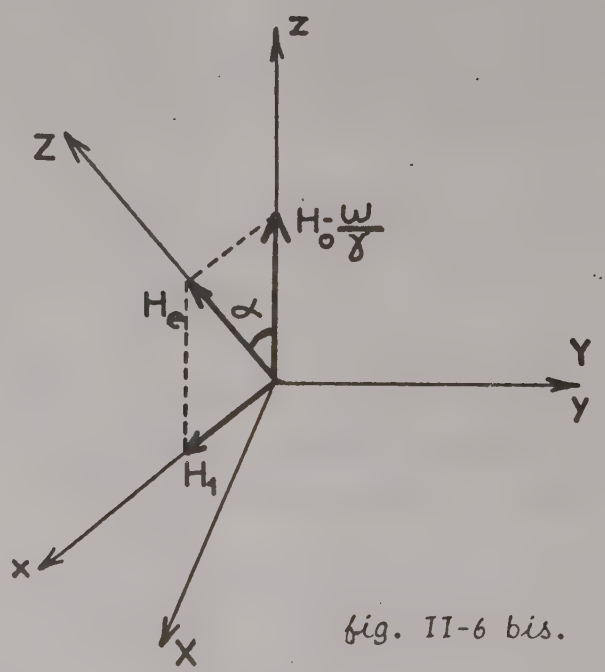


fig. II-6 bis.

$$\mathcal{H}_Z = - \hbar\omega_e I_Z + \frac{1}{2} (1-3\cos^2\alpha) \left[\gamma^2\hbar^2 \sum_{i<j} \frac{1-3\cos^2\theta_{ij}}{2r_{ij}^3} (\vec{I}_i.\vec{I}_j - 3I_{iZ}I_{jZ}) \right]$$

(2-11)

On a négligé les termes non séculaires dépendant du temps dans la mesure où la fréquence de rotation ω_e est supposée très supérieure à la largeur de raie. C'est l'hamiltonien $\mathcal{H}_Z$ qui détermine la précession autour de $\vec{H}_e$ où la raie de résonance (obtenue par sa transformée de Fourier) dans le référentiel tournant Z. Il a la même forme que l'hamiltonien $\mathcal{H}_z$ du laboratoire mais multiplié par le facteur $\frac{1}{2}$ $(1-3\cos^2\alpha)$.

Si l'on se place exactement à la résonance ($\omega = \omega_o = \gamma H_o$) l'angle $\alpha = \frac{\pi}{2}$, et on obtient un facteur de rétrécissement de 1/2. (fig. II-7).

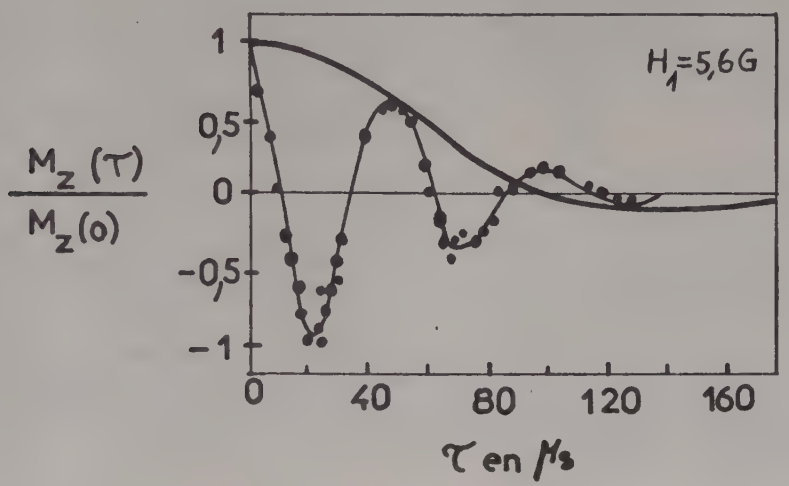


fig.II-7. Aimantation longitudinale, exprimée en valeur relative, d'un monocristal de Ca F_2 en fonction de la durée τ de l'impulsion HF. Le champ H_o est à la résonance : $\alpha = \pi/2$; selon (2-8) le temps T_{2r} donné par l'enveloppe de cette courbe est deux fois plus long que le T_2 normal. Pour le vérifier, on a fait subir une affinité horizontale de rapport 2 à la courbe en trait fort représentant le signal de précession libre.

L'effet est intéressant si l'on s'écarte de la résonance de façon que $\vec{H}_e$ soit incliné de 54°,44' = α_m par rapport à $\vec{H}_o$, auquel cas, le facteur $\frac{1}{2}$ $(1-3\cos^2\alpha)$ tendant vers zéro, la contribution dipolaire disparait et la largeur de raie est uniquement déterminée par T_1 et par les inhomogénéités éventuelles des champs H_o et H_1 (fig. II-8).

Il faut noter sur la figure II-8 que pour des temps $\tau >> T_{2r}$ la valeur d'équilibre $M_z(\tau)$ n'est pas nulle; ceci concorde parfaitement avec le point de vue de Redfield[21] : au bout d'un temps suffisamment long, le système de spins atteint un état d'équilibre thermique dans le référentiel tournant dans lequel l'aimantation est alignée suivant le champ effectif $\vec{H}_e$.

On peut traiter les hamiltoniens $\mathcal{H}_c$ du déplacement chimique et $\mathcal{H}_J$ du

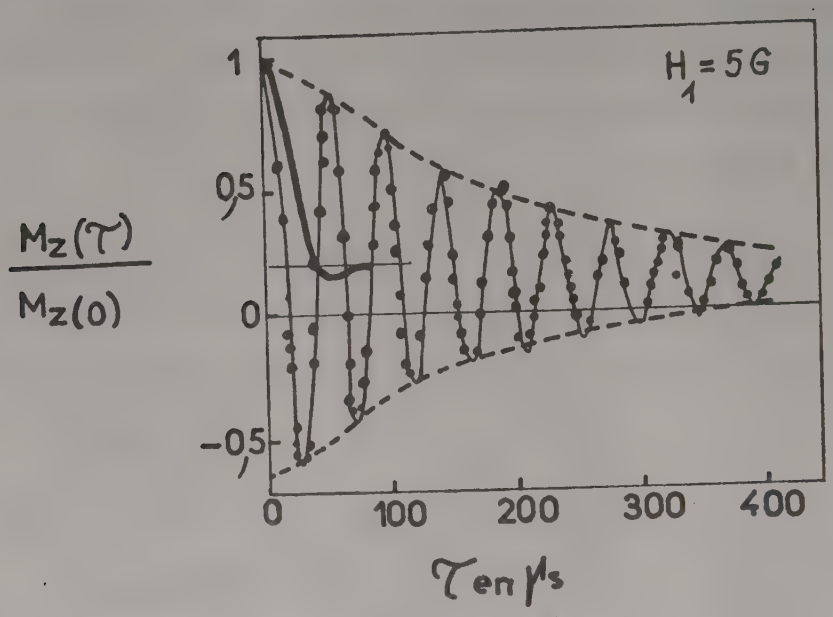


fig. II-8. Aimantation relative en fonction de la durée de l'impulsion HF dans un monocristal de Ca F_2 dopé (0,1% U^{+++}), l'angle α a la valeur magique. La courbe en trait plein représente le signal de précession libre; la courbe en pointillé constitue l'enveloppe des oscillations amorties obtenues à partir des points expérimantaux. Le temps T_{2r} est bien plus important que dans le cas de la figure II-7.

couplage indirect par les mêmes transformations.
Dans le système de laboratoire (système z) on a :

$$\mathcal{H}_J = h \sum_{i<j} J_{ij} \vec{I}_i . \vec{I}_j \quad , \tag{2-12}$$

en ce qui concerne la partie scalaire, et

$$\mathcal{H}_c = \gamma\hbar H_o \sum_i \sigma_{izz} I_{iz} \tag{2-13}$$

dans lequel σ_{zz} est la composante du tenseur du déplacement chimique dans le référentiel du laboratoire.

Le terme du couplage scalaire, étant invariant par rotation, est, par conséquent, conservé dans le référentiel tournant Z.
Quant au terme $\mathcal{H}_c$, il s'exprime, dans le cas où $\vec{H}_e$ est aligné selon l'angle magique, par [22] :

$$(\mathcal{H}_c)_Z = \frac{1}{\sqrt{3}} \gamma\hbar H_o \sum_i \sigma_{izz} I_{iz} = \frac{1}{\sqrt{3}} \mathcal{H}_c \tag{2-14}$$

Ainsi, tout au moins sur le plan théorique, dans le référentiel tournant Z incliné de l'angle magique, l'hamiltonien dipolaire est moyenné à zéro, l'hamiltonien $\mathcal{H}_J$ est conservé et $\mathcal{H}_c$ est simplement divisé par $\sqrt{3}$; de plus l'anisotropie spatiale du déplacement chimique est préservée.

II-3-4. Etude de cas réels - limites du rétrécissement.

On doit remarquer que la forme simple de l'hamiltonien $\mathcal{H}_Z$ et le facteur de rétrécissement qui en découle ont été obtenu en éliminant les termes dipolaires fonctions du temps, ou non séculaires, ce qui est justifié dans la mesure où ω_e est supposé de beaucoup supérieur à la largeur dipolaire.

Dans le cas général où cette condition n'est pas respectée, l'hamiltonien dans le référentiel Z s'exprime par [23] :

$$\mathcal{H}'_Z = \mathcal{H}_Z + \sum_{\substack{m=-2 \\ (m\neq o)}}^{m=+2} \lambda_m(\theta)\mathcal{H}_m \qquad (2\text{-}15)$$

dans lequel λ_m est fonction uniquement de θ, et les $\mathcal{H}_m$ sont les termes non séculaires de l'hamiltonien dipolaire [24].

Dans le but de définir un facteur de rétrécissement, on peut évaluer le second moment relatif à cet hamiltonien, que l'on notera S_r, et le comparer à celui du système de laboratoire S_l.
En adoptant la méthode de Van Vleck [15] on trouve :

$$S_r = \frac{1}{4}(3\cos^2\alpha - 1)^2 S_l + \frac{Q(\alpha,I)}{\omega_e^2} \qquad (2\text{-}16)$$

Dans lequel $Q(\alpha,I)$ est une fonction à la fois de α et des opérateurs de spins.

On voit qu'indépendemment des autres causes d'élargissement, le facteur de rétrécissement limite est contrôlé par ω_e.
La figure II-9 représente les variations relatives du second moment en fonction de α pour un champ H_1 théoriquement infini, et pour un cas expérimental où $H_1 \simeq 5G$. L'écart observé au voisinage de l'angle magique provient pour une grande part, du second terme, non nul, de l'équation (2-16).

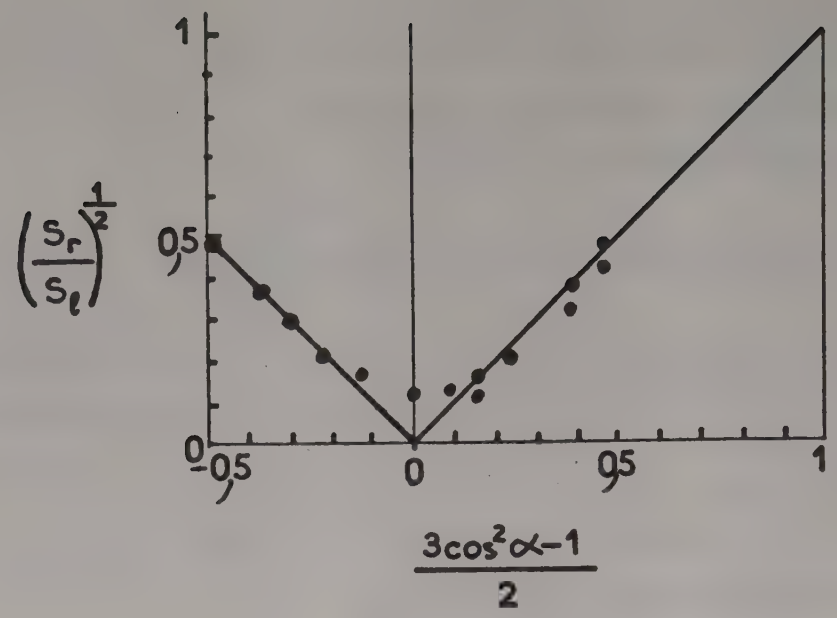


fig.II-9. Facteur de rétrécissement des raies dans les expériences de L.G. en fonction de α. Les segments de droite représentent la forme théorique dans l'hypothèse de H_1 infiniment grand. Les points expérimentaux correspondent à un monocristal de Ca F_2 (dopé par 0,1% de U^{+++}).

On peut, de même, représenter le facteur de réduction du second moment en fonction de l'intensité du champ H_1 ou, exprimé en valeur relative, par $\sqrt{S_1}/\omega_e$.

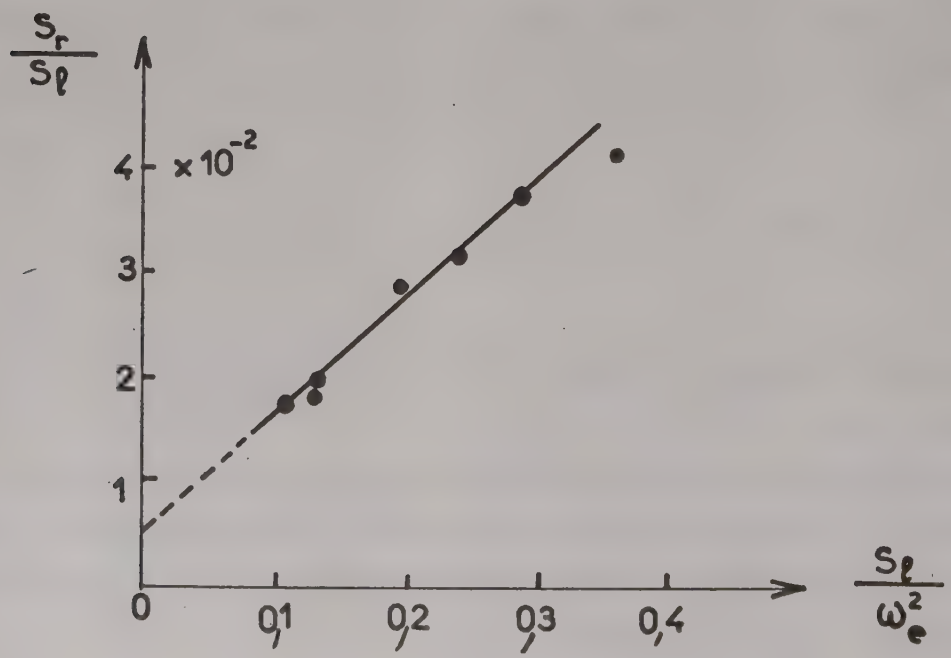


fig.II-10. Facteur de réduction du second moment S_r/S_ℓ d'un monocristal de Ca F_2 dopé en fonction de S_ℓ/ω_e^2 ; la condition de l'angle magique étant partout respectée.

La figure II-10 représente ce résultat dans le cas où α est choisi toujours très voisin de l'angle magique, ce qui permet de négliger le premier terme de (2-16) ; la courbe confirme la dépendance en (ω_e^{-2}) du 2ème terme.

L'écart à l'origine que l'on observe pour de grandes valeurs de ω_e représente les imperfections instrumentales et, plus particulièrement, les inhomogénéités des champs H_o et H_1.

L'examen de la figure II-10 montre que, indépendamment de ces imperfcetions, un facteur de rétrécissement de 10^{-3}, à peine suffisant pour la mise en évidence des déplacements chimiques des protons, nécessite un rapport $\omega_e/<\Delta\omega_1>$ voisin de 10 ; ce qui représente pour une raie solide large de 10 Gauss un champ rediofréquence de l'ordre de 200 Gauss, difficilement réalisable en pratique.

Le champ radiofréquence H_1 est créé dans une bobine dont les dimensions ne sont généralement pas très grandes devant celle de l'échantillon ; de ce fait, l'inhomogénéité de H_1 dans le volume de l'échantillon est très supérieure, en valeur relative, à celle du champ H_o.
Les effets de l'inhomogénéité de H_1 sont de deux ordres : en premier lieu, un étalement des fréquences de précession des spins individuels dans le référentiel tournant, d'où une décroissance plus rapide de l'aimantation transversale et un raccourcissement de T_{2r} ; En second lieu, en supposant H_o suffisamment homogène, le champ effectif $\vec{H}_e$ n'a pas la même direction dans le volume de l'échantillon et la condition de l'angle magique n'est pas respectée pour tous les spins, ce qui correspond d'après (2-16) à un élargissement supplémentaire.

Ce dernier type d'élargissement peut être atténué par une méthode de bobine radiofréquence inclinée.Dans cette méthode, le champ statique H_o est placé à la résonance ; la bobine HF, dont l'axe est incliné d'un angle β par rapport à $\vec{H}_o$, produit le champ oscillant H_{rF} ainsi qu'un champ continu H_c (l'impulsion τ peut être modulée comme l'indique la figure II-11.).
Dans le référentiel tournant on a (fig. II-12) :

$$H_z = H_c\cos\beta \quad \text{et} \quad H_1 = \frac{1}{2} H_{rf}\sin\beta$$

La condition de l'angle magique est réalisée si :

$$\frac{H_{rf}}{2H_c} \operatorname{tg}\beta = \sqrt{2} \qquad (2\text{-}17)$$

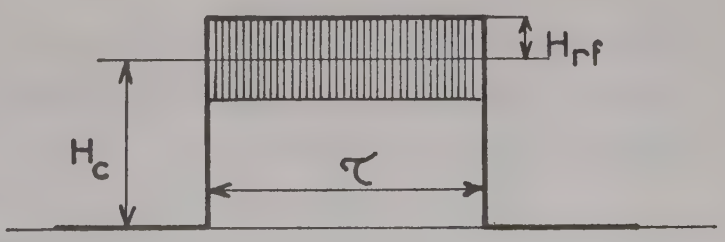


fig. II-11.

En première approximation, H_c et H_{rf} ayant la même inhomogénéité géométrique dans la bobine, la condition de l'angle magique est partout respectée. Il faut noter cependant que par cette méthode, seule l'inhomogénéité en amplitude est compensée alors que celle de direction des champs subsiste toujours.

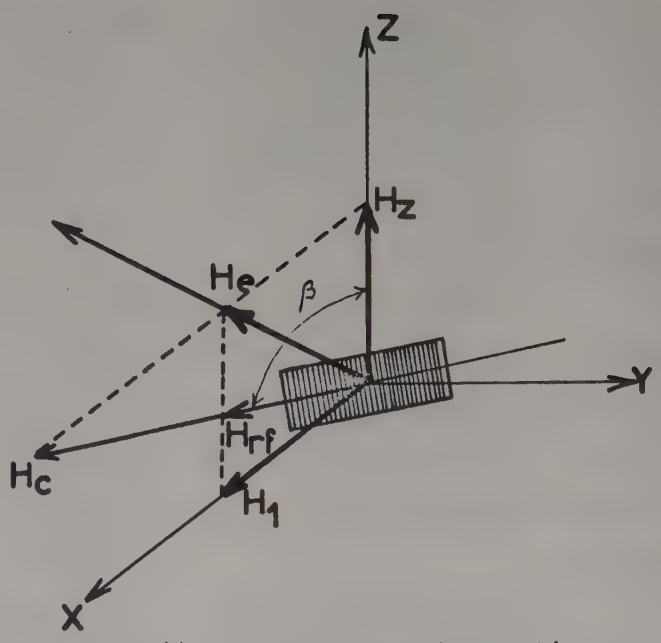


fig. II-12. Représentation du champ effectif H_e dans la version "bobine inclinée" de la méthode de L.G.

II-4- METHODE DES IMPULSIONS DEPHASEES.

Nous avons vu, au paragraphe II-2, que la précession libre de l'aimantation d'un système de spins consécutive à une impulsion intense de 90° permet, par transformation de Fourier, de reproduire le signal de résonance.

Si on applique plusieurs impulsions au système pendant un intervalle de temps, de l'ordre de T_2, la situation devient plus compliquée et conduit généralement à de nouvelles informations concernant le système de spins.

C'est ainsi qu'en utilisant deux impulsions de 90° on peut observer un effet de refocalisation de l'aimantation transversale qui conduit aux échos de spins [25].

Cette méthode a été améliorée par Carr et Purcelle [26] qui ont utilisé des séquences d'impulsions plus nombreuses permettant de mesurer les temps de relaxation spin-spin T_2 et spin-réseau T_1.

Lorsque l'on utilise deux ou plusieurs impulsions, la phase relative du signal HF peut constituer un paramètre important. Dans le référentiel tournant, cette variation de phase correspond à des orientations différentes de $\vec{H}_1$ dans le plan

transversal.

En particulier si une impulsion de 90°, de phase nulle, est dirigée suivant l'axe x du référentiel tournant, on doit faire correspondre à une impulsion de 90°, mais déphasée de $\frac{\Pi}{2}$,la direction de l'axe y.

Dans la littérature, on caractérise, le plus souvent, une impulsion par sa durée, représentée par l'angle de rotation de l'aimantation dans le référentiel tournant, et par l'axe équivalent du champ $\vec{H}_1$ placé en indice. Ainsi une impulsion de durée $\tau = \frac{\Pi}{2\gamma H_1}$ (impulsion de 90°) de phase nulle est notée $90°_{+x}$; elle a pour effet d'aligner l'aimantation suivant y (fig.II-13) .

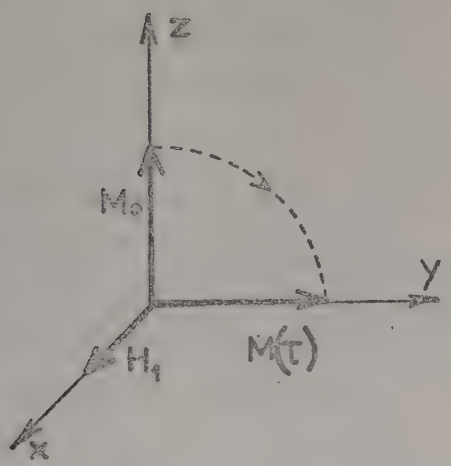


Fig. II-13. Effet d'une impulsion de $90°_{+x}$.

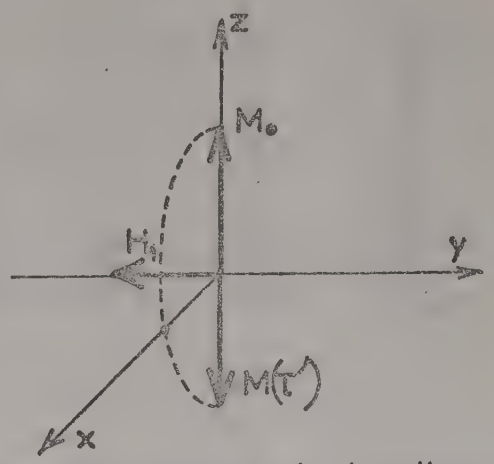


fig. II-14. Action d'une impulsion de $180°_{-y}$.

De même une impulsion de durée $\tau' = \frac{\Pi}{\gamma H_1}$ (impulsion de 180°) de phase $(-\frac{\Pi}{2})$ est notée $180°_{-y}$, elle a pour effet de renverser l'aimantation (fig.II-14).

II-4-1- Calcul de l'hamiltonien moyen.

Dans la méthode des impulsions déphasées,[18] des séquences de deux ou plusieurs impulsions, convenablement espacées et de phases différentes, sont appliquées au système de spins; chaque séquence ou cycle d'impulsions ayant une durée totale T bien inférieure au temps de relaxation spin-spin T_2.

Pendant la durée très brève de chaque impulsion, les opérateurs de spin de l'hamiltonien subissent des rotations dans le référentiel tournant. L'évolution du système peut alors être décrite par un hamiltonien équivalent, dépendant

du temps, dont on cherchera la moyenne sur un intervalle suffisamment long.

Dans le référentiel tournant, chaque impulsion est représentée par un opérateur de rotation :

$$P_k = \exp(-i\,\theta_n\,\vec{n}_k.\vec{I}) \qquad (2\text{-}18)$$

où n_k est le vecteur unitaire de la direction de l'impulsion HF.
On définit un cycle par une séquence de n impulsions P_k, séparées par des intervalles τ_k, de façon à avoir :

$$\prod_{k=1}^{n} P_k = 1 \qquad (P_n.P_{n-1}....P_1=1) \qquad (2\text{-}19)$$

La durée T du cycle est alors :

$$T = \sum_{k=1}^{n} \tau_k \qquad (2\text{-}20)$$

Supposons le système de spins, soumis à son hamiltonien interne , dans un état $|0\rangle$. A la fin d'un cycle ainsi défini, il se trouve dans l'état $|T\rangle$:

$$|T\rangle = \left[\prod_{k=1}^{n} P_k \exp(-i\mathcal{H}\tau_k)\right] |0\rangle \qquad (2\text{-}21)$$

et d'après N cycles, dans l'état $|t\rangle$:

$$|t\rangle = |T\rangle^N \qquad (2\text{-}22)$$

Si la période T du cycle est choisie bien inférieure au temps T_2 caractéristique de l'hamiltonien , l'état $|t\rangle$ peut aussi bien être décrit par un hamiltonien moyen $\overline{\mathcal{H}}$ (27) tel que :

$$|t\rangle = \exp(-i\overline{\mathcal{H}}t)\,|0\rangle \qquad (2\text{-}23$$

dans lequel $$\overline{\mathcal{H}} = \frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n} \tau_k \mathcal{H}_{nk} \qquad (2\text{-}24)$$

avec $$\mathcal{H}_{nk} = P_n.P_{n-1}....P_k.\,\mathcal{H}\,.P_k^{-1}....P_n^{-1} \quad ; \qquad (2\text{-}25)$$

nous notons que dans $\overline{\mathcal{H}}$ chaque hamiltonien $\mathcal{H}_{nk}$ est pondéré par son temps d'application τ_k.

$\overline{\mathcal{H}}$ L'expression (2-24) associée à (2-18) montre que l'hamiltonien moyen $\overline{\mathcal{H}}$, auquel le système de spins paraît être soumis, dépend des paramètres θ_k et τ_k du cycle d'impulsions, ce qui permet, à l'expérimentateur, d'agir à volonté sur la forme du spectre.
On cherche, très souvent, à supprimer le couplage dipolaire tout en conservant les déplacements chimiques ou les couplages spin-spin indirects. Les paragraphes suivants sont consacrés à quelques exemples d'application de cette méthode.

II-4-2- Les séquences à deux impulsions.

Une des premières expériences d'impulsions déphasées consiste en un train d'impulsions de $90°_x$ distantes de 2τ qui suit, comme l'indique la figure (II-15), une impulsion de $90°_y$.

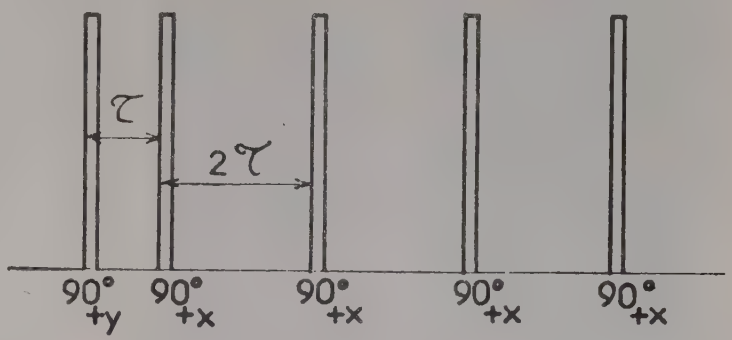
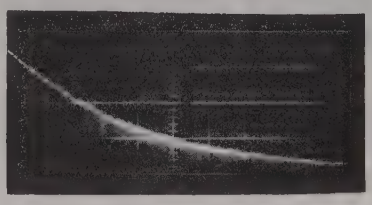


fig. II-15 .

On a montré [24] que si $\tau<T_2$ cette séquence permet d'allonger considérablement le temps T_{2r} dans le référentiel tournant donc de réduire l'interaction dipolaire. (fig. II-16) .


1ms/cm.
fig. II-16. Signal de décroissance de l'aimantation de F^{19} dans une poudre de $Co(NH_3)_6-(BF_4)_3$ soumise à la séquence de la figure II-15 avec $\tau=10\mu s$. Pour cet échantillon $T_2\sim45\mu s$.

Envisageons le système de spins soumis à l'hamiltonien interne :

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_J \qquad (2\text{-}26)$$

La partie scalaire de $\mathcal{H}_J$, invariante par rotation, étant toujours conservée dans ces expériences, nous considérons uniquement les deux premiers termes. Il est d'usage de les exprimer dans un référentiel incliné dont l'axe Z est dirigé suivant le champ $\vec{H}_1$ (fig. II-17):

$$\mathcal{H}_d = \sum_{i<j} \frac{\gamma^2\hbar^2}{2r_{ij}^3}(1-3\cos^2\theta_{ij})(\vec{I}_i.\vec{I}_j-3I_{iX}\,I_{jX}) \qquad (2\text{-}27)$$

et : $$\mathcal{H}_c = \Sigma_i\,\gamma\hbar H_o\,\sigma_i I_{iX} \qquad (2\text{-}28)$$

Sous l'action des impulsions de 90°_{+x}
l'hamiltonien $\mathcal{H}_d$ suit le cycle ci-dessous :

$$\mathcal{H}_d \rightarrow \tilde{\mathcal{H}}_d \rightarrow \mathcal{H}_d \rightarrow \tilde{\mathcal{H}}_d \rightarrow \cdots$$

où, d'après l'expression (2-25), :

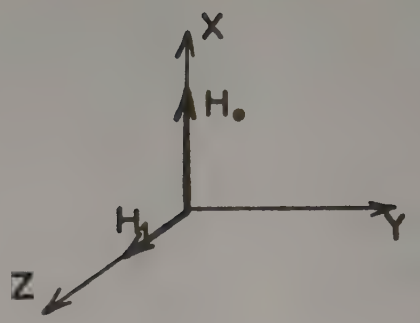


fig. II-17 . Référentiel incliné.

$$\tilde{\mathcal{H}}_d = P\,\mathcal{H}_d\,P^{-1} =$$

$$\exp(-i\frac{\pi}{2}I_X)\,\mathcal{H}_d\,\exp(i\frac{\pi}{2}I_X) = \sum_{i<j}\frac{\gamma^2\hbar^2}{2r_{ij}^3}(1-3\cos^2\theta_{ij})(\vec{I}_i.\vec{I}_j - 3I_{iY}I_{jY}) \qquad (2\text{-}29)$$

La valeur moyenne du couplage dipolaire est donc :

$$\overline{\mathcal{H}}_d = \frac{1}{2}(\mathcal{H}_d + \tilde{\mathcal{H}}_d) = \sum_{i<j}\frac{\gamma^2\hbar^2}{4r_{ij}^3}(3\cos^2\theta_{ij}-1)(\vec{I}_i\vec{I}_j - 3I_{iZ}I_{jZ}) \qquad (2\text{-}30)$$

La première impulsion de 90°_{+y} a pour rôle d'aligner l'aimantation suivant Z soumise, par la suite, à l'hamiltonien $\overline{\mathcal{H}}_d$. La situation est la même que celle de l'équilibre du système de spins dans le champ H_o ; l'aimantation longitudinale suivant Z est donc conservée entraînant l'accroissement observé du temps T_{2r}.

Le déplacement chimique, quant à lui, suit le cycle suivant :

$$\mathcal{H}_c \rightarrow \tilde{\mathcal{H}}_c \rightarrow -\mathcal{H}_c \rightarrow -\tilde{\mathcal{H}}_c \rightarrow \mathcal{H}_c \rightarrow \cdots$$

avec $$\tilde{\mathcal{H}}_c = \gamma\hbar H_o \sum_i \sigma_i I_{iY} \qquad (2\text{-}31)$$

La valeur moyenne de $\mathcal{H}_c$ étant nulle, cette séquence ne permet pas d'observer les déplacements chimiques.

Une variante, proposée par Waugh et Huber,[18] consiste à alterner les impulsions de $(+\frac{\pi}{2})$ et de $(-\frac{\pi}{2})$ (fig. II-18.) .

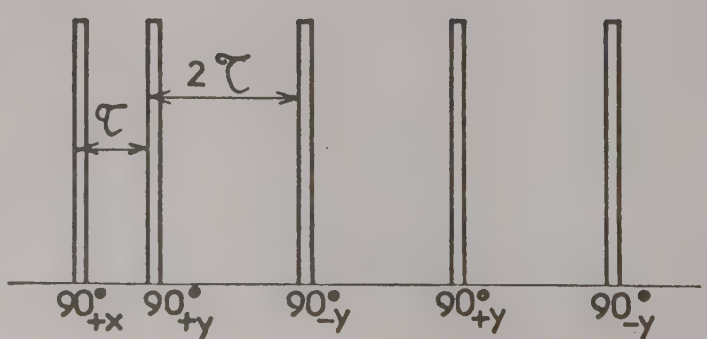


fig. II-18 .

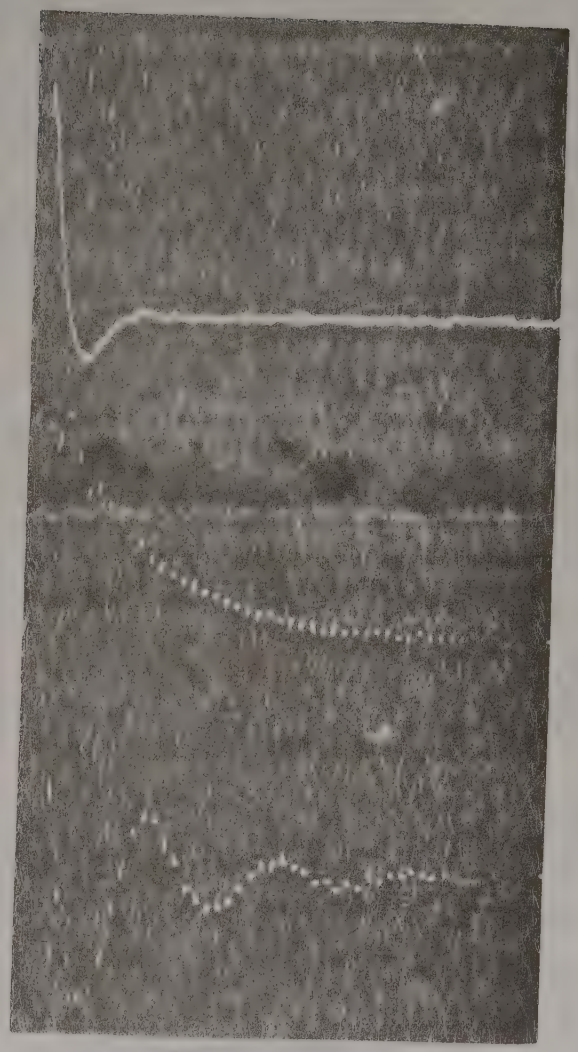
L'interaction dipolaire peut encore être fortement atténuée alors que $\mathcal{H}_c$ suit le cycle suivant :

$$\mathcal{H}_c \rightarrow \tilde{\mathcal{H}}_c \rightarrow \mathcal{H}_c \rightarrow \tilde{\mathcal{H}}_c \rightarrow \ldots.$$

Sa valeur moyenne est :

$$\overline{\mathcal{H}_c} = \frac{1}{2} \Sigma_i \gamma\hbar H_o \sigma_i (I_{iX} + I_{iY}) \qquad (2\text{-}32)$$

Le déplacement chimique se manifeste par l'apparition de battements dans le signal de précession (fig.II-19).
En toute rigueur, il faut traiter l'hamiltonien $\mathcal{H}_d + \mathcal{H}_c$ comme un ensemble ; il apparaît alors que, même dans l'hypothèse $\frac{\tau}{T_2} \rightarrow 0$, la contribution dipolaire ne pourra pas être annulée.
On peut cependant y parvenir au moyen de cycles comprenant plus de deux impulsions.



200µs cm.

fig. II-19. Signaux de résonance des protons de l'examethylethane solide à la température ambiante ; le champ H_o est légèrement décalé de la résonance exacte.
a) signal de précession libre. b) Signal de décroissance de l'aimantation sous l'action de la séquence (II-15), avec τ=20µs, montrant la diminution du couplage dipolaire. c) Effets de la séquence à deux impulsions déphasées (fig.II-18) : le couplage dipolaire est réduit mais on détecte, de plus, par les battements, le déplacement de résonance.

II-4-3- Effets d'une séquence à quatre impulsions déphasées.

La séquence d'impulsions la plus utilisée, permettant de supprimer l'interaction dipolaire tout en conservant le déplacement chimique, est constitué d'un cycle de quatre impulsions représentée sur la figure II-20.

L'hamiltonien moyen $\overline{\mathcal{H}}_c$ est donné par :

$$\overline{\mathcal{H}}_c = \frac{1}{3}\ \gamma\hbar H_o\ \Sigma_i\ \sigma_i\ (I_{iX} + I_{iY} + I_{iZ}) \qquad (2\text{-}33)$$

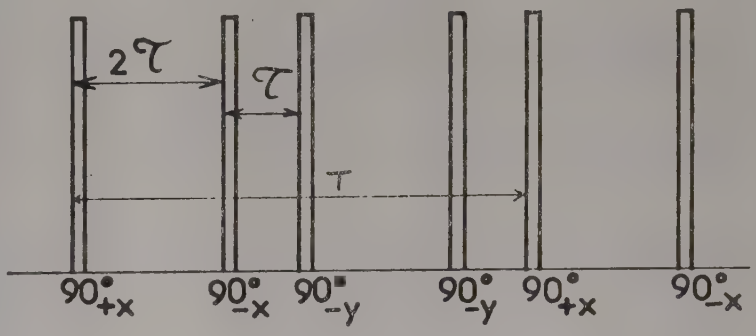


fig. II-20 .

Dans un référentiel dont l'axe X est placé dans la direction [111], ceci s'exprime par :

$$\overline{\mathcal{H}}_c = \frac{1}{\sqrt{3}}\ \gamma\hbar H_o\ \Sigma_i\ \sigma_i\ I_{iX} \qquad (2\text{-}34)$$

Résultat comparable à celui de la méthode de L.G. (2-14), l'axe [111] étant incliné de l'angle magique par rapport à $\vec{H}_o$. La figure (II-21) montre le résultat expérimental[28] concernant le monocristal de CaF_2. La transformée de Fourier du signal permet d'observer le déplacement chimique par rapport à un produit de référence.

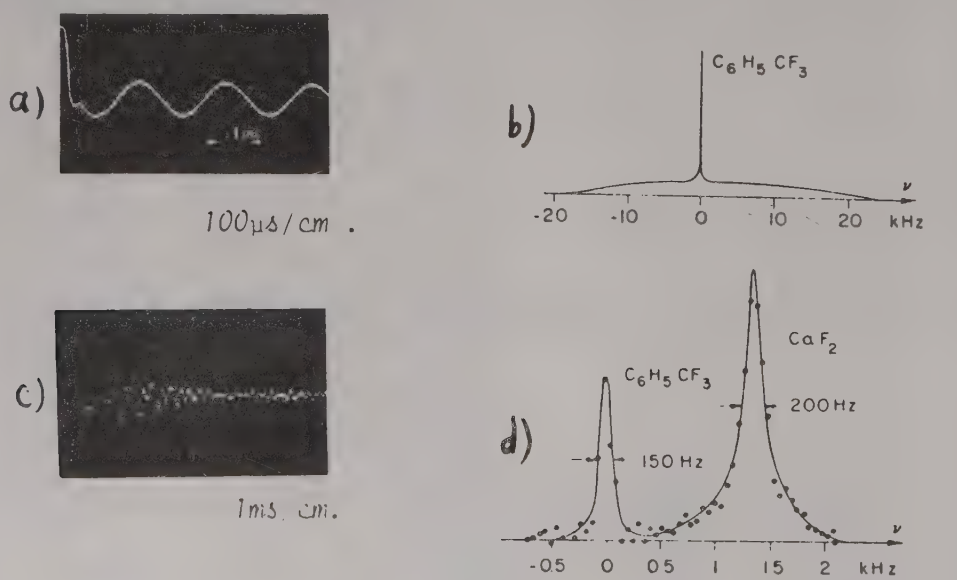


fig. II-21. a) Signaux de précession libre d'un monocristal de CaF_2 et de $C_6H_5CF_3$ liquide servant de référence. b) Transformée de Fourier de a) représentant les raies d'absorption. c) Signaux obtenus sous l'action de la séquence (II-20) avec τ=6µs. d) Transformée de Fourier de (c) montrant le rétrécissement de la raie de CaF_2 et son déplacement chimique par rapport à $C_6H_5CF_3$.

II-4-4- Facteurs limitant le rétrécissement.

Le développement théorique exposé au paragraphe (II-4-1) et l'expression (2-24) de l'hamiltonien moyen qui en résulte sont établis dans l'hypothèse de séquences où la période T et la durée t_w des impulsions sont infiniment petites devant T_2.

En pratique, ces conditions n'étant pas réalisées, il en résulte une largeur résiduelle du spectre s'ajoutant à celle produite par les inhomogénéités des champs H_o et H_1.

Dans le cadre d'un formalisme général, l'étude du comportement d'un système de spins soumis à une excitation dépendant du temps, en particulier, à des séquences de période et de durées d'impulsions quelconques montre que l'évolution du système peut toujours être décrite par un hamiltonien moyen :

$$\bar{\mathcal{H}} = \bar{\mathcal{H}}^{0} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(2)} + \cdots \qquad (2\text{-}35)$$

dans lequel $\bar{\mathcal{H}}^{0}$ est le terme d'approximation d'ordre zéro, utilisé dans les paragraphes précédents [18].

Les termes d'approximation d'ordres supérieurs ne s'annulent que pour $\frac{\tau}{T_2} \to 0$. Ces derniers participent donc à l'élargissement résiduel des raies de résonance au même titre que les termes non séculaires (2-15) déjà rencontrés dans la méthode de L.G.

L'application de la formule (2-35) à la séquence à 4 impulsions du paragraphe (II-4-3-) montre, si l'on suppose les impulsions infiniment étroites, que $\bar{\mathcal{H}}^{0} = 0$ (ce qui est prévisible) mais aussi $\bar{\mathcal{H}}^{1} = 0$, ce qui explique que les raies obtenues sont relativement fines.

Dans le but de supprimer, ou tout au moins, de réduire l'effet des termes $\bar{\mathcal{H}}^{(n)}$ de l'hamiltonien (2-35), ainsi que les limitations dûes à la largeur finie des impulsions et à l'inhomogénéité du champ H_1 dans le volume de l'échantillon, des séquences d'impulsions déphasées plus complexes ont été proposées [18].

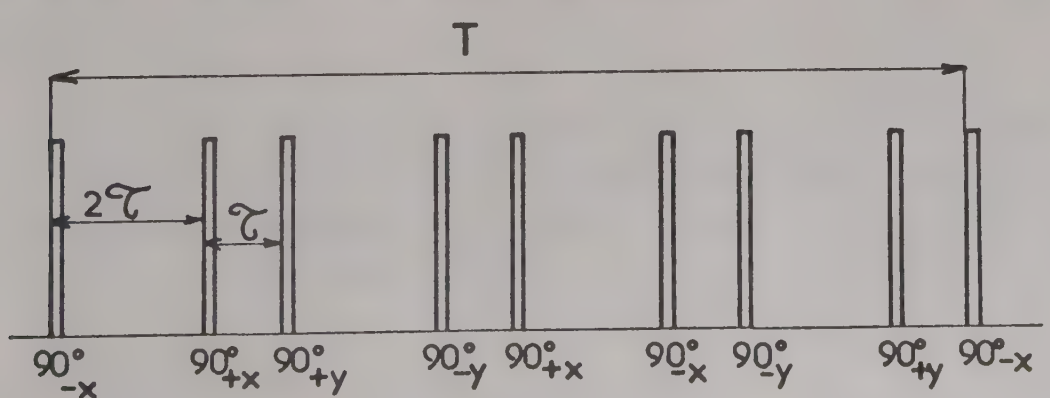


fig. II-22.

Ainsi un cycle de huit impulsions, représenté fig.(II-22), a pour effet d'annuler $\mathcal{H}_d^{(o)}$ et $\mathcal{H}_d^{(1)}$ mais, en plus, de réduire fortement les contributions à la largeur résiduelle, mentionnées ci-dessus.

Le déplacement chimique, quant à lui, est divisé par 3:

$$\mathcal{H}_c = \frac{1}{3} \gamma\hbar H_o \Sigma_i \sigma_i I_{iX} \qquad (2\text{-}36)$$

X étant la direction $[111]$.

La figure (II-23) montre une séquence à 16 impulsions dont les propriétés sont les suivantes :

- $\mathcal{H}_d^o = \mathcal{H}_d^{(1)} = \mathcal{H}_d^{(2)} = 0$
- Les effets de la durée finie des impulsions d'une part, de l'inhomogénéité du champ H_1 d'autre part sont supprimés au premier ordre.
- Le déplacement chimique a la même expression (2-34) que dans la séquence à quatre impulsions.

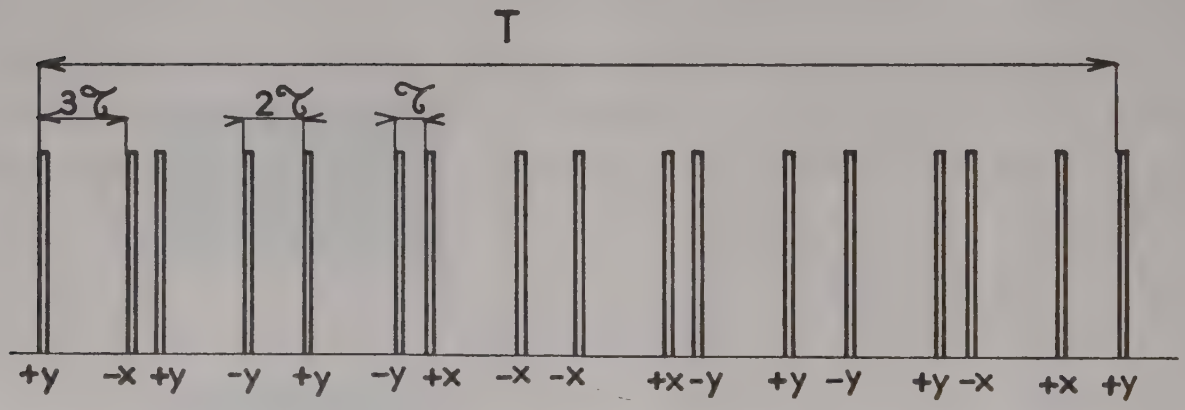


fig. II-23.

Rappelons que la méthode des impulsions déphasées, tout en fournissant les termes scalaires du déplacement chimique et du couplage spin-spin indirect, permet, comme dans la méthode de L.G., d'obtenir des informations sur l'anisotropie spatiale de ces grandeurs.

- CHAPITRE III -

ETUDE DES EFFETS DE ROTATION

Nous avons signalé au premier chapitre qu'en présence des mouvements moléculaires, l'hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_d$ (1-6) dépend du temps par l'intermédiaire de ses variables d'espace θ_{ij} et r_{ij}.
Si la fréquence de corrélation des mouvements est beaucoup plus grande que la largeur de raie, le spectre de résonance est déterminé par la moyenne temporelle $\overline{\mathcal{H}}_d$ prise sur les mouvements ; cette moyenne étant plus faible que l'hamiltonien statique, sauf pour une rotation d'axe parallèle à $\vec{H}_o$ pour laquelle $\overline{\mathcal{H}}_d = \mathcal{H}_d$, il en résulte un rétrécissement de la raie de résonance.

Si le mouvement est une rapide réorientation isotrope de tous les vecteurs internucléaires, l'hamiltonien $\mathcal{H}_d$ est alors moyenné à zéro, ce qui explique l'origine des raies de résonance très fines observées dans des liquides ou dans certains solides juste avant la fusion.

L'intéraction dipolaire $\mathcal{H}_d$ d'un réseau rigide peut, tout aussi bien, être modulée en faisant tourner l'échantillon suivant un axe macroscopique $\vec{R}$; à condition que cet axe ne soit pas parallèle à $\vec{H}_o$, l'angle θ_{ij} et par conséquent $\mathcal{H}_d$ deviennent fonction du temps. Si la fréquence de rotation est bien supérieure à la largeur de raie statique c'est encore l'hamiltonien $\overline{\mathcal{H}}_d$ qui décrira la forme de la raie de résonance. Le point important est que cet hamiltonien moyen et le rétrécissement de raie qui en résulte dépendent du choix de l'axe de rotation $\vec{R}$ et qu' en particulier si ce dernier est incliné de l'angle magique $\alpha_m = 54°,44'$ par rapport à $\vec{H}_o$ l'hamiltonien $\overline{\mathcal{H}}_d$ est annulé. (15, 16, 29).

Ainsi, dans l'hypothèse des mouvements extrêmement rapides, une réorientation isotrope de caractère aléatoire ou une rotation macroscopique uniforme selon l'angle magique ont le même effet sur l'interaction dipolaire.

Nous verrons dans la suite que cet équivalence peut s'étendre aux termes du déplacement chimique et du couplage spin-spin indirect.
La différence entre ces deux situations, rotation uniforme ou réorientations aléatoires, ne se manifeste que pour des vitesses intermédiaires.

En présence d'un champ directeur $\vec{H}_o$, l'hamiltonien d'une substance diamagnétique de spins 1/2 en réseau rigide s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_J \qquad (3\text{-}1)$$

$\mathcal{H}_o$ est l'hamiltonien Zeeman ; $\mathcal{H}_d$, $\mathcal{H}_c$ et $\mathcal{H}_J$ considérés comme des perturbations sont respectivement les hamiltoniens dipolaire tronqué (1-9), de déplacement chimique (2-3) et de l'interaction spin-spin indirecte (2-4).
Ces interactions étant essentiellement anisotropes deviennent fonction du temps dans le solide en rotation. Nous allons voir que chaque perturbation peut alors être séparée en deux termes : l'un indépendant du temps représentant la moyenne de l'interaction prise sur le mouvement, l'autre fonction périodique du temps de moyenne nulle.

III-1- ETUDE DE L'INTERACTION DIPOLAIRE.

III-1-1- Calcul de la valeur moyenne de $\mathcal{H}_d$.

L'hamiltonien $\mathcal{H}_d$ peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_d = \sum_{i<j} K_{ij} (1 - 3\cos^2\theta_{ij}) \qquad (3\text{-}2)$$

où

$$K_{ij} = \frac{\gamma^2\hbar^2}{2r_{ij}^3} (I_i.I_j - 3\, I_{iz}I_{jz}) \quad ; \qquad (3\text{-}3)$$

le réseau étant supposé rigide, les distances internucléaires r_{ij} et par conséquent K_{ij} ne seront pas affectés par la rotation.

Rappelons que dans le cas d'un fluide isotrope ou toutes les orientations des vecteurs internucléaires sont également probables, la moyenne isotropique de $\cos^2\theta$ est donnée par :

$$\overline{\cos^2\theta} = \int_0^{\frac{\Pi}{2}} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta = \frac{1}{3} \qquad (3\text{-}4)$$

ce qui entraîne $\overline{\mathcal{H}_d} = 0$

Lorsque le solide, en réseau rigide, tourne à la vitesse angulaire ω_r autour d'un axe $\vec{R}$, faisant un angle α avec $\vec{H}_o$ (figure III-1), on peut écrire (d'après la relation des triangles sphériques) :

$$\cos\theta_{ij}(t) = \cos\alpha \cos\theta'_{ij} + \sin\alpha \sin\theta'_{ij} \cos(\omega_r t + \phi_{ij}) \qquad (3\text{-}5)$$

où θ'_{ij} est l'angle entre l'axe de rotation et le vecteur $\vec{r}_{ij}$ et ϕ_{ij} est l'azimut de $\vec{r}_{ij}$ à t = 0.

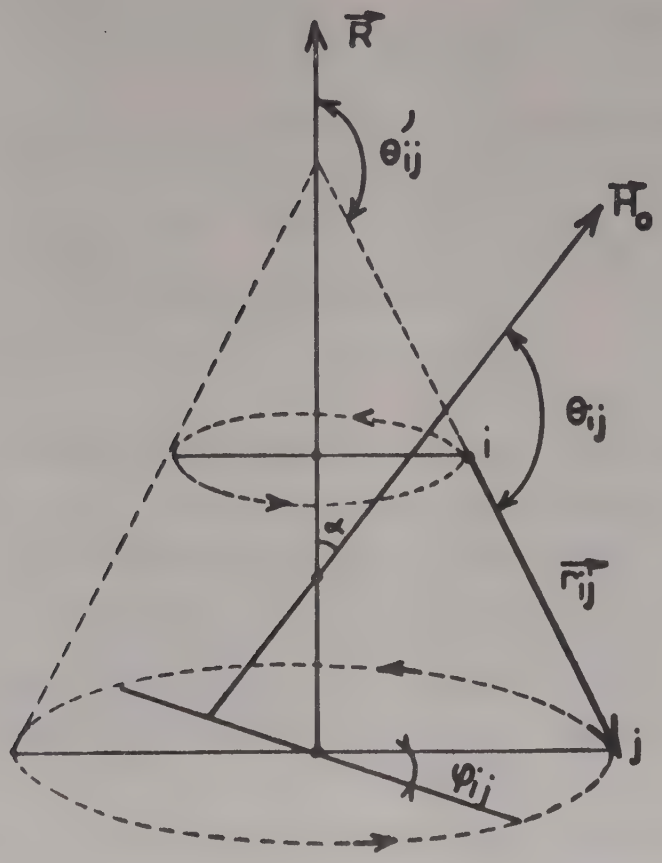


fig. III-1 .

$$\cos^2\theta_{ij}(t) = \cos^2\alpha \cos^2\theta'_{ij} + \frac{1}{2}\sin^2\alpha \sin^2\theta_{ij}$$

$$+ \frac{1}{2}\sin 2\alpha \sin 2\theta'_{ij} \cos(\omega_r t + \phi_{ij})$$

$$+ \frac{1}{2}\sin^2\alpha \sin^2\theta'_{ij} \cos(2\omega_r t + 2\phi_{ij}) \qquad (3\text{-}6)$$

or :

$$\cos^2\alpha \cos^2\theta'_{ij} + \frac{1}{2} \sin^2\alpha \sin^2\theta'_{ij} = \frac{1}{6}(1-3\cos^2\alpha)(1-3\cos^2\theta'_{ij}) + \frac{1}{3} \qquad (3\text{-}7)$$

d'où l'interaction dipolaire (3-2) peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_d(t) = \overline{\mathcal{H}}_d + \mathcal{H}'_d(t) \qquad (3\text{-}8)$$

dans laquelle :

$$\overline{\mathcal{H}}_d = \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1) \sum_{i<j} K_{ij} (1-3\cos^2\theta'_{ij}) \qquad (3\text{-}9)$$

est l'hamiltonien moyen indépendant du temps, et

$$\mathcal{H}'_d(t) = -\frac{3}{2} \sum_{i<j} K_{ij} \left[\sin 2\alpha \sin 2\theta'_{ij} \cos(\omega_r t + \phi_{ij}) + \sin^2\alpha \sin^2\theta'_{ij} \cos(2\omega_r t + 2\phi_{ij})\right] \qquad (3\text{-}10)$$

est un terme périodique en ω_r et $2\omega_r$.

Comme les ω_r se trouvent généralement dans la gamme des basses fréquences, le terme $\mathcal{H}'_d(t)$ représente une perturbation variant lentement au cours du temps. Il a pour effet de produire des raies satellites, distantes de $n\omega_r$, de part et d'autre de la raie centrale, tout comme un champ radiofréquence modulé en amplitude.

Lorsque la vitesse de rotation croît, ces satellites s'éloignent de la raie centrale tout en diminuant d'amplitude ; nous montrons en effet, que le second moment de l'ensemble du spectre , satellites compris, demeure constant.

III-1-2- Etude de la raie centrale.

A grande vitesse, toute l'observation porte alors sur la raie centrale décrite par l'hamiltonien $\overline{\mathcal{H}}_d$ de même forme que l'hamiltonien statique $\mathcal{H}_d$ (3-2) mais multiplié par le facteur $\frac{1}{2}(3\cos^2\alpha-1)$.

Dans le cas d'un monocristal où l'interaction dipolaire dépend de l'orientation du champ $\vec{H}_o$, il faut écrire en toute rigueur :

$$\mathcal{H}_d = \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha-1)(\mathcal{H}_d)_R \qquad (3\text{-}11)$$

$(\mathcal{H}_d)_{\vec{R}}$ représentant l'interaction dipolaire statique lorsque $\vec{H}_o$ est dirigé suivant $\vec{R}$. Cette remarque est superflue dans le cas d'une poudre.

Ainsi, comme nous l'avions signalé auparavant, l'hamiltonien $\overline{\mathcal{H}_d}$ et par conséquent la forme de la raie rétrécie dépendent de l'orientation de l'axe de rotation ; en particulier, si l'angle α prend la valeur magique (α= arc cos $1/\sqrt{3}$ = 54°,44'), l'interaction dipolaire est supprimée de l'hamiltonien du spectre de résonance.

Le second moment de la raie centrale, que l'on notera S_r, est calculé d'après (1-11) :

$$S_r = - \frac{Tr\{\left[\frac{\mathcal{H}_d}{\hbar}, I_x\right]^2\}}{Tr\{\left[I_x\right]^2\}} \quad ; \qquad (3\text{-}12)$$

en le comparant au second moment S_s de la raie statique on trouve :

$$S_r = \frac{1}{4}(3\cos^2\alpha - 1)^2 S_s \qquad (3\text{-}13)$$

Le facteur de réduction défini par (1-18) s'écrit ici :

$$\rho = \frac{1}{4}(3\cos^2\alpha - 1)^2 \qquad (3\text{-}14)$$

Un résultat semblable présenté dans le cas des réorientations moléculaires autour d'un axe de symétrie d'ordre supérieur ou égal à trois (tableau T-1.) ne concernait que la contribution intramoléculaire ; le facteur de réduction intervenant dans la rotation macroscopique de l'échantillon s'applique, lui, à l'ensemble du système de spins.

III-1-3 Invariance du second moment par rotation.

Nous allons vérifier, sur un modèle simple, que le second moment reste invariant par la rotation macroscopique à condition d'y inclure la contribution des raies latérales.

Envisageons, en effet, un réseau rigide contenant des paires ij de spins 1/2 bien séparées les unes des autres, de façon à négliger les interactions entre paires. On suppose, de plus, que toutes les directions $\vec{ij}$ sont parallèles à un certain plan P dont la normale $\vec{R}$ fait un angle α avec la direction du champ statique $\vec{H}_o$. (fig.III-2)

Le spectre de résonance de chaque paire ij est composée de deux raies, d'égale intensité, et de fréquences [2] :

$$\omega = \gamma \left[H_o \pm \frac{3}{4} \frac{\gamma\hbar}{r^3} (1-3\cos^2\theta) \right] , \qquad (3\text{-}15)$$

θ est l'angle entre $\vec{H}_o$ et $\vec{ij}$.
On peut dire que chaque spin voit, en plus du champ $\vec{H}_o$, un petit champ local dont la composante suivant $\vec{H}_o$ est :

$$H_{loc} = \pm \frac{3}{4} \frac{\gamma\hbar}{r^3} (1-3\cos^2\theta) \qquad (3\text{-}16)$$

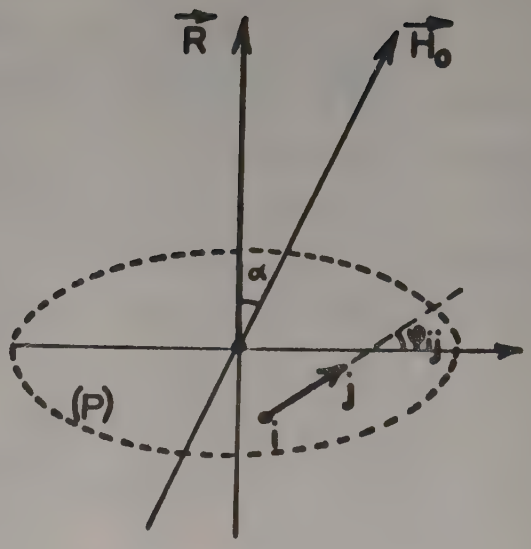


fig. III-2 .

La description de l'interaction dipôle-dipôle par l'introduction du champ local, bien que très instructive, est incomplète [30] ; elle permet cependant d'obtenir, à un facteur numérique près, la valeur du second moment [31] .

Pour une paire ij, le second moment du spectre par rapport à la fréquence centrale $\omega_o = \gamma H_o$ est donné par :

$$S_{ij} = \frac{9}{16} \frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6} (1-3\cos^2\theta_{ij})^2 \qquad (3\text{-}17)$$

Choisissons comme direction de référence dans le plan P, l'intersection de celui-ci avec le plan $(\vec{H}_o , \vec{R})$; chaque vecteur $\vec{ij}$ est alors repéré par son angle ϕ_{ij} (fig. III-2) tel que :

$$\cos\theta_{ij} = \sin\alpha \cos\phi_{ij} \qquad (3\text{-}18)$$

en portant dans (3-17) :

$$S_{ij} = \frac{9}{16} \frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6} (1-3\sin^2\alpha \cos^2\phi_{ij})^2 = S(\phi) \qquad (3\text{-}19)$$

Le second moment de l'ensemble du spectre, avec toutes les valeurs de ϕ_{ij} également probables, est donné par :

$$S_s = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} S(\phi)\, d\phi = \frac{9}{16} \frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6} \left(\frac{27}{8} \sin^4\alpha - 3\sin^2\alpha + 1 \right) \qquad (3\text{-}20)$$

Envisageons, à présent, la rotation du système autour de l'axe $\vec{R}$ à une vitesse angulaire ω_r ; l'angle ϕ_{ij} devient fonction du temps : $\phi_{ij} = \omega_r t$, de même pour le champ local (3-16) :

$$H_{loc} = \pm \frac{3}{4} \frac{\gamma\hbar}{r^3} (1-3\sin^2\alpha \cos^2\omega_r t) \qquad (3\text{-}21)$$

On en déduit les fréquences de résonance du système par :

$$\omega = \gamma(H_o + H_{loc}) \quad , \qquad (3\text{-}22)$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$\omega \quad \omega_o \pm \omega_1 \mp \omega_2 \cos 2\omega_r t \qquad (3\text{-}23)$$

où $\omega_o = \gamma H_o$

$$\omega_1 = \frac{3}{8} \frac{\gamma^2\hbar}{r^3} (3\cos^2\alpha - 1)$$

$$\omega_2 = \frac{9}{8} \frac{\gamma^2\hbar}{r^3} \sin^2\alpha$$

On est en présence d'une modulation de fréquence dont le spectre est composé d'un doublet central $\omega_o \pm \omega_1$ entouré de doublets satellites à $\pm 2n\omega_r$ (fig III-3) ; l'amplitude relative des raies est donnée par $J_n^2(m)$ où $J_n(m)$ est la fonction de Bessel d'ordre n et m l'indice de modulation défini par :

$$m = \frac{\text{l'amplitude de modulation}}{\text{fréquence de modulation}} = \frac{\omega_2}{2\omega_r} \qquad (3\text{-}24)$$

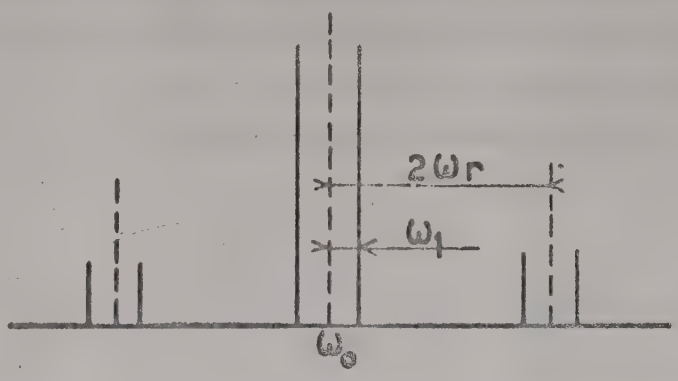


fig. III-3 .

Le second moment de l'ensemble du spectre s'écrit dès lors :

$$S_{rot} = 2 \left[\omega_1^2 J_o^2(m) + \sum_{n=1}^{\infty} (2n\omega_r - \omega_1)^2 J_n^2(m) + \sum_{n=1}^{\infty} (2n\omega_r + \omega_1)^2 J_n^2(m) \right] \qquad (3\text{-}25)$$

soit :

$$S_{rot} = 2\,\omega_1^2 \left[J_o^2(m) + 2\sum_{n=1}^{\infty} J_n^2(m)\right] + 16\omega_r^2 \sum_{n=1}^{\infty} n^2\, J_n^2(m) \qquad (3\text{-}26)$$

La condition de normalisation du spectre s'écrit ici :

$$2J_o^2(m) + 4\sum_{n=1}^{\infty} J_n^2(m) = 1 \qquad (3\text{-}27)$$

De plus, d'après une propriété des fonctions de Bessel [32], on a :

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 J_n^2(m) = \frac{m^2}{8} \qquad (3\text{-}28)$$

Finalement :

$$S_{rot} = \omega_1^2 + 2m^2\,\omega_r^2 = \omega_1^2 + \frac{\omega_2^2}{2} \qquad (3\text{-}29)$$

soit, d'après (3-23) et (3-20) :

$$S_{rot} = \frac{9}{16}\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6}\left(\frac{27}{8}\sin^4\alpha - 3\sin^2\alpha + 1\right) = S_s \quad , \qquad (3\text{-}30)$$

Ainsi le second moment de l'ensemble demeure constant quelque soit la vitesse de rotation. Si $\omega_r >> \omega_2$ alors, d'après (3-24), $m<<1$ et l'amplitude du premier satellite est donné $J_1^2(m) \simeq \frac{m_2}{4} = \frac{\omega_2^2}{16\omega_r^2}$, elle décroit en ω_r^{-2} et de ce fait sa contribution au second moment reste constante. L'amplitude des satellites d'ordre plus élevé décroit de même en ω_r^{2n} ce qui les rend pratiquement inobservables à grande vitesse de rotation.

On obtient pour le doublet central :

$$S_r = \omega_1^2 = \frac{9}{64}\,\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6}\,(3\cos^2\alpha - 1)^2 \qquad (3\text{-}31)$$

il est relié au second moment $(S_s)_R$ ($\vec{H_o}$ dirigé suivant $\vec{R}$) de l'échantillon statique (3-20) par :

$$S_r = \frac{1}{4}\,(3\cos^2\alpha - 1)\,(S_s)_R \qquad (3\text{-}32)$$

ceci confirme la remarque formulée au paragraphe (III-1-2).

Dans le cas particulier où α a la valeur magique, les deux raies centrales sont confondues à ω_o et par conséquent $S_r = o$; le second moment du spectre statique se retrouve entièrement dans les satellites.

On peut de même traiter le cas où les paires de spins ij tournent autour d'un axe, non plus perpendiculaire à ij, mais incliné de γ : le spectre, en rotation, est composé d'un doublet central, dont le second moment est donné par :

$$S_r = \frac{9}{16} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left\{ \frac{1}{2} (3\cos^2\alpha - 1)(3\cos^2\gamma - 1) \right\}^2 , \qquad (3\text{-}33)$$

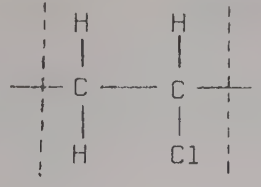
entouré de doublets satellites à $n\omega_r$, et non plus à $2n\omega_r$ comme dans le cas précédent ; le second moment de l'ensemble restant toujours invariant.
Ces résultats peuvent se généraliser aux cas des mouvements de réorientation aléatoire traités comme une superposition d'un grand nombre de fréquences de rotation ou plus généralement d'une bande continue $g(\omega)$ de répartition spectrale s'étendant jusqu' à $\frac{1}{\tau}$, fréquence de corrélation du mouvement. Le spectre des satellites forme alors une bande continue qui est pratiquement inobservable lorsque les mouvements sont rapides.

III-2- VERIFICATIONS EXPERIMENTALES DES RESULTATS PRECEDENTS.

Nous avons étudié les effets de la rotation macroscopique de l'échantillon sur la raie R.M.N. des protons dans certains polymères solides. A la température ambiante, ces raies sont déjà partiellement rétrécies par des mouvements moléculaires, principalement des réorientations de groupes d'atomes ou de segments qui forment la chaîne macromoléculaire ; la largeur résiduelle peut, de plus, être fortement réduite par la rotation de l'échantillon.

III-2-1- Rétrécissement, par rotation, de raie des protons dans le chlorure de polyvinyle.

C'est un polymère linéaire dont l'unité structurale est de la forme :



La largeur de raie du réseau rigide (à basse température) est de 17 Gauss ; à la température ambiante, principalement par suite des réorientations des groupes méthylène, on observe une largeur statique de 1,1 Gauss (fig.III-5).

Dans ce polymère, la température de transition T_g, entre l'état vitreux et l'état amorphe, est voisine de 75°C [33] ; elle correspond à la rotation des segments de chaîne et à une forte diminution du second moment. A la température ambiante, ce mouvement n'est pas encore suffisamment rapide pour réduire la largeur de raie observée.

Etude en fonction de la vitesse.

La figure III-4- représente les spectres observés à différentes vitesses de rotation ; l'axe de rotation de l'échantillon étant constamment incliné de 54°44' par rapport au champ directeur $\vec{H}_0$
En partant de l'état statique, on observe, à faible vitesse de rotation, un léger rétrécissement de raie dûe à la suppression des effets de l'inhomogénéité du champ H_0. Pour une vitesse voisine de 400 t/s la raie commence à se rétrécir par son centre alors que des satellites apparaissent sur ses flancs ; au delà de 1500 t/s, ces satellites sont bien séparés de la raie centrale. L'amplitude des satellites d'ordre élevé décroît rapidement, à grande vitesse ils sont inobservables dans le bruit du spectrographe.
Nous notons que pour des vitesses intermédiaires, du fait de l'existence des raies latérales, les notions de largeur et de second moment de la raie centrale deviennent ambigües

La figure III-5- représente les spectres d'absorption (obtenus par intégration numérique des enregistrements) de l'échantillon statique et de l'échantillon tournant à 710, 1330 et 2040 t/s. La comparaison entre la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption et la distance entre les extrema de sa dérivée montre que la forme de la raie centrale rétrécie est proche d'une lorentzienne ; un résultat semblable se rencontre dans la raie de résonance des liquides [34].

Bien que l'effet de rétrécissement se manifeste à une vitesse nettement inférieure à la valeur de la largeur statique, voisine de 4 KHz, l'observation d'une raie centrale bien séparée des satellites nécessite des vitesses de rotation proches de cette valeur.

Le second moment du spectre d'absorption f(ω) peut être mesuré directement à partir de la dérivée f'(ω) par :

$$S = \frac{1}{3} \cdot \frac{M'_2}{M'_1} = \frac{1}{3} \frac{\int \omega^2 f'(\omega)\, d\omega}{\int \omega f'(\omega)\, d\omega} \qquad (3\text{-}34)$$

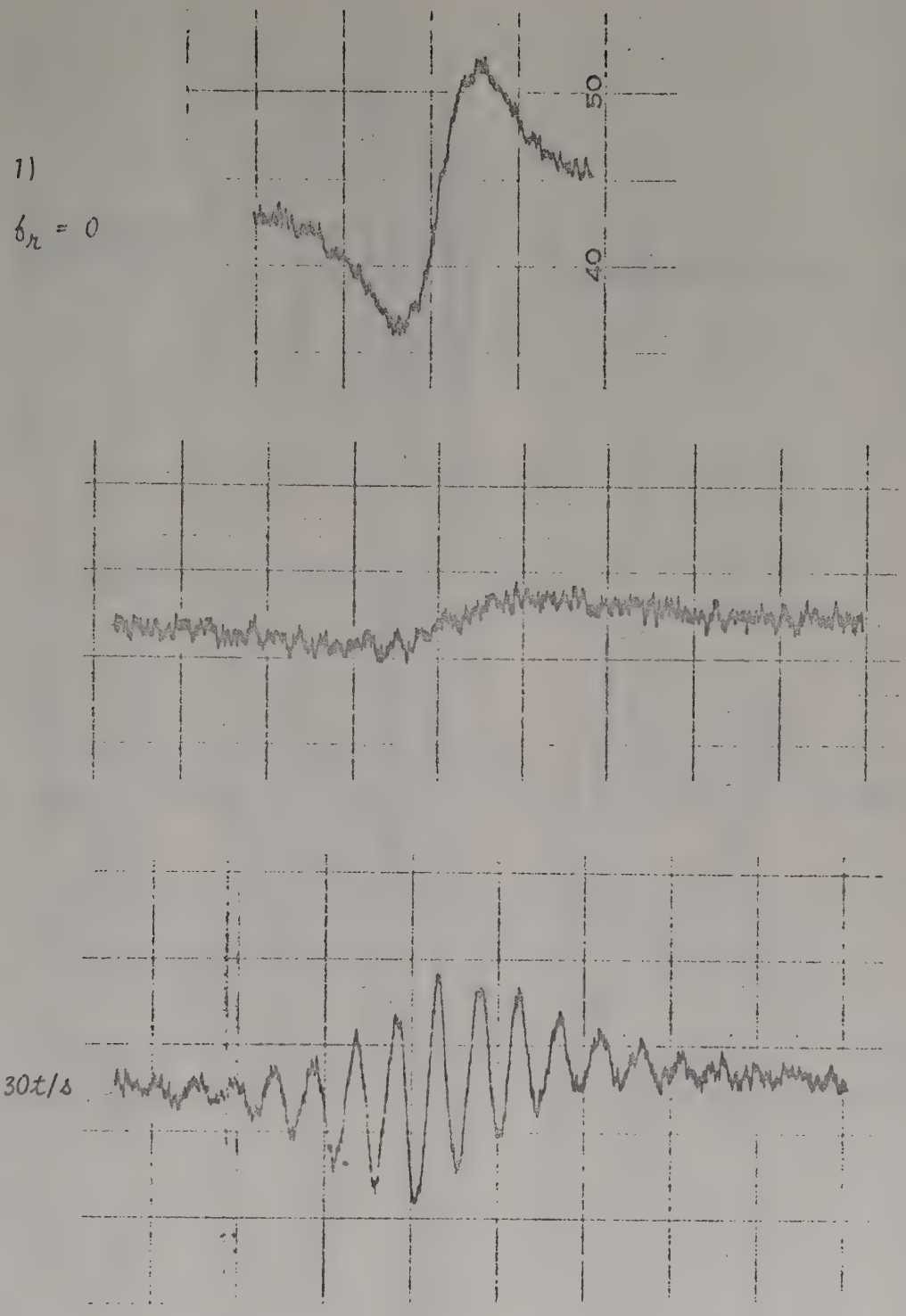


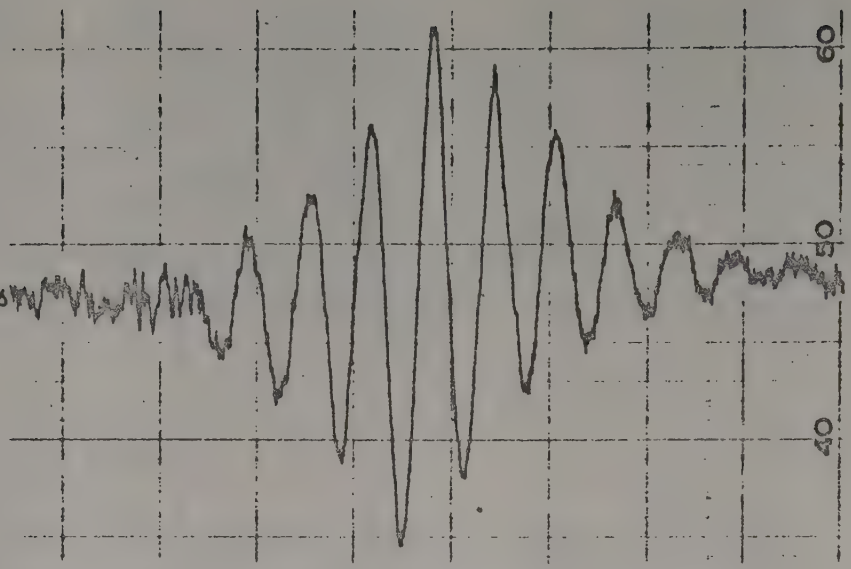
fig.III-4. Dérivées des spectres d'absorption de R.M.N., à 30 MHz, des protons de chlorure de polyvinyle, à différentes vitesses de rotation ; l'axe de rotation est incliné de $\alpha_m = 54°,44'$ *par rapport à* $\vec{H}_o$ *:*

1). *La raie statique avec un balayage horizontal de 2200 Hz/cm.*
2). *La même raie statique mais avec une modulation quatre fois plus faible et un balayage horizontal de 900 Hz/cm.*

Ces mêmes conditions d'enregistrement sont réalisées dans la suite.

4)

σ_n = 710 t/s



5)

σ_n = 1330 t/s

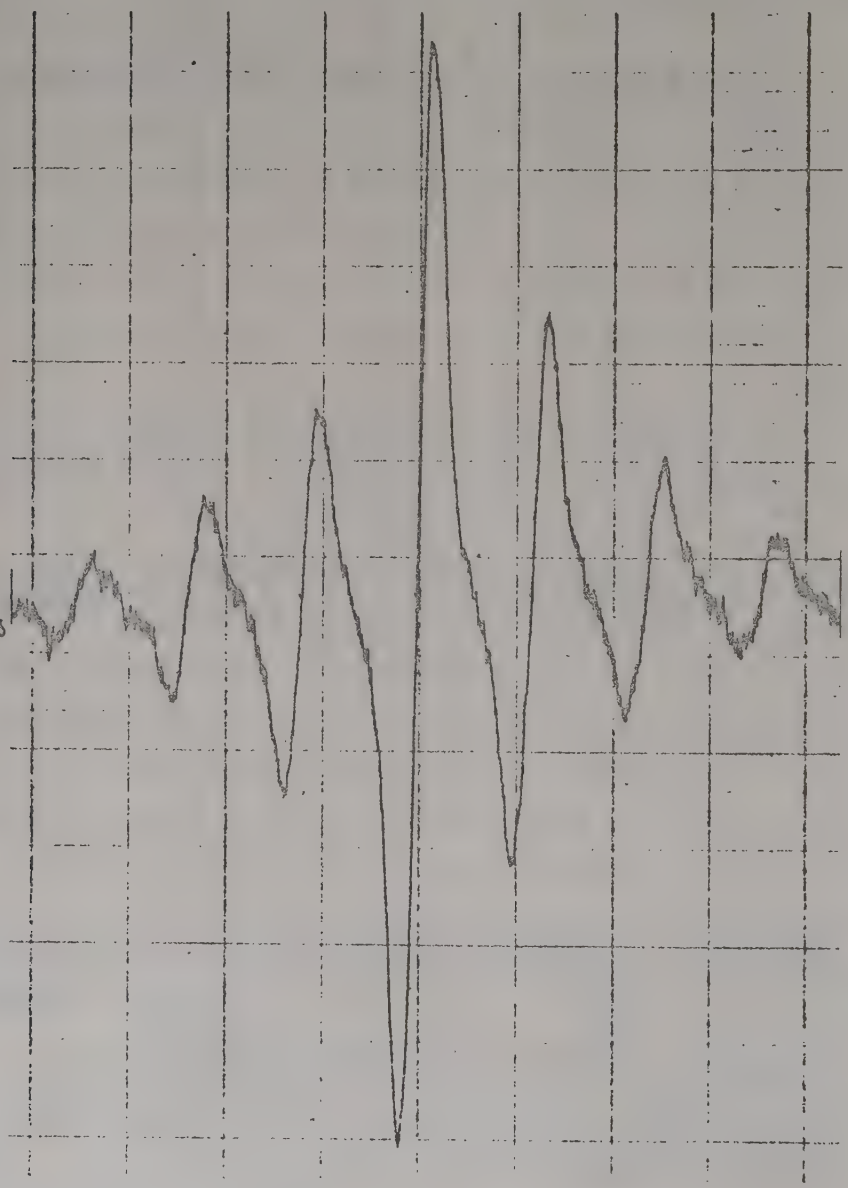
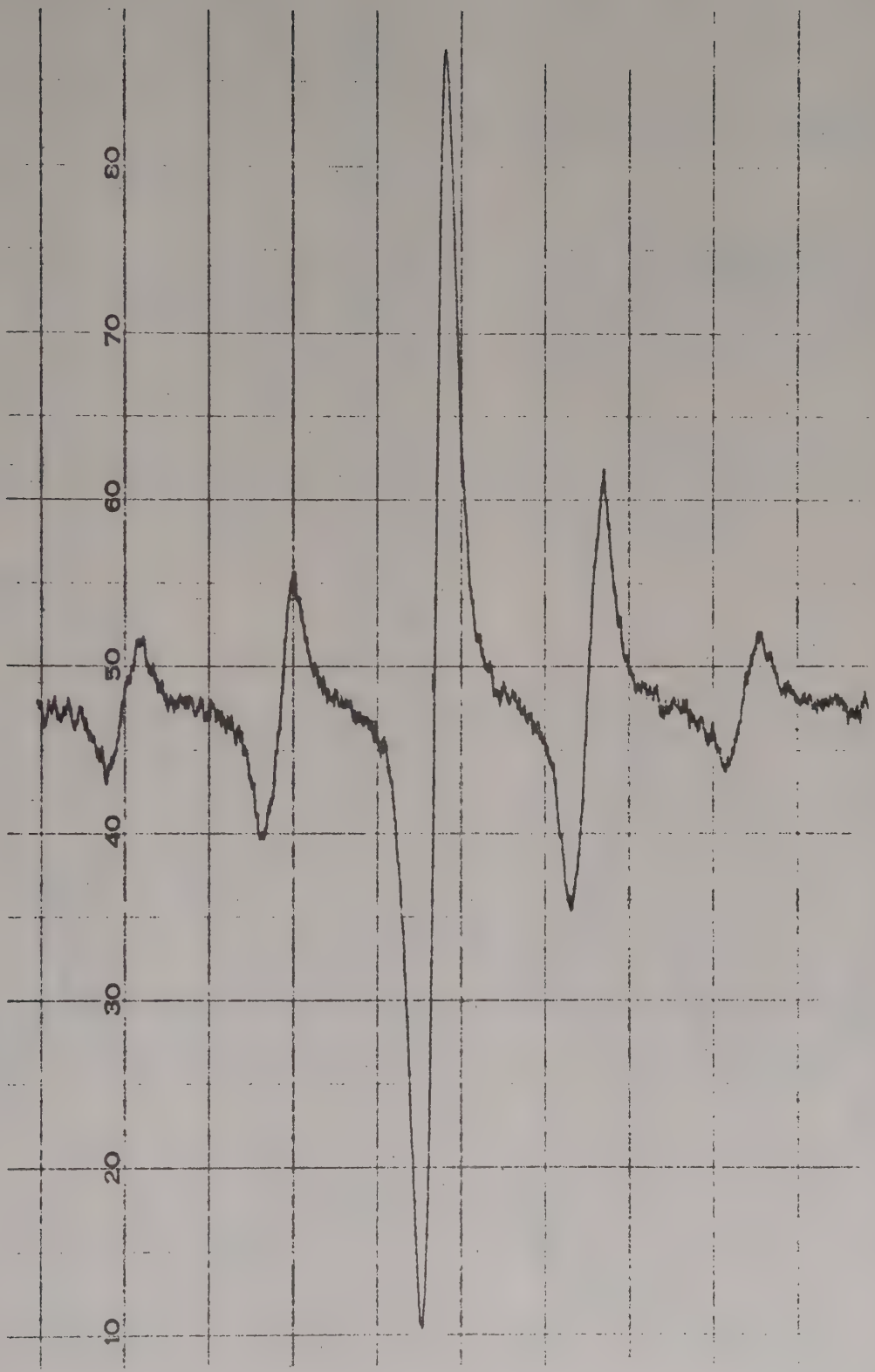


fig. III-4. (suite).



6)

δ_R =

2040 t/s

fig. III-4. (suite).

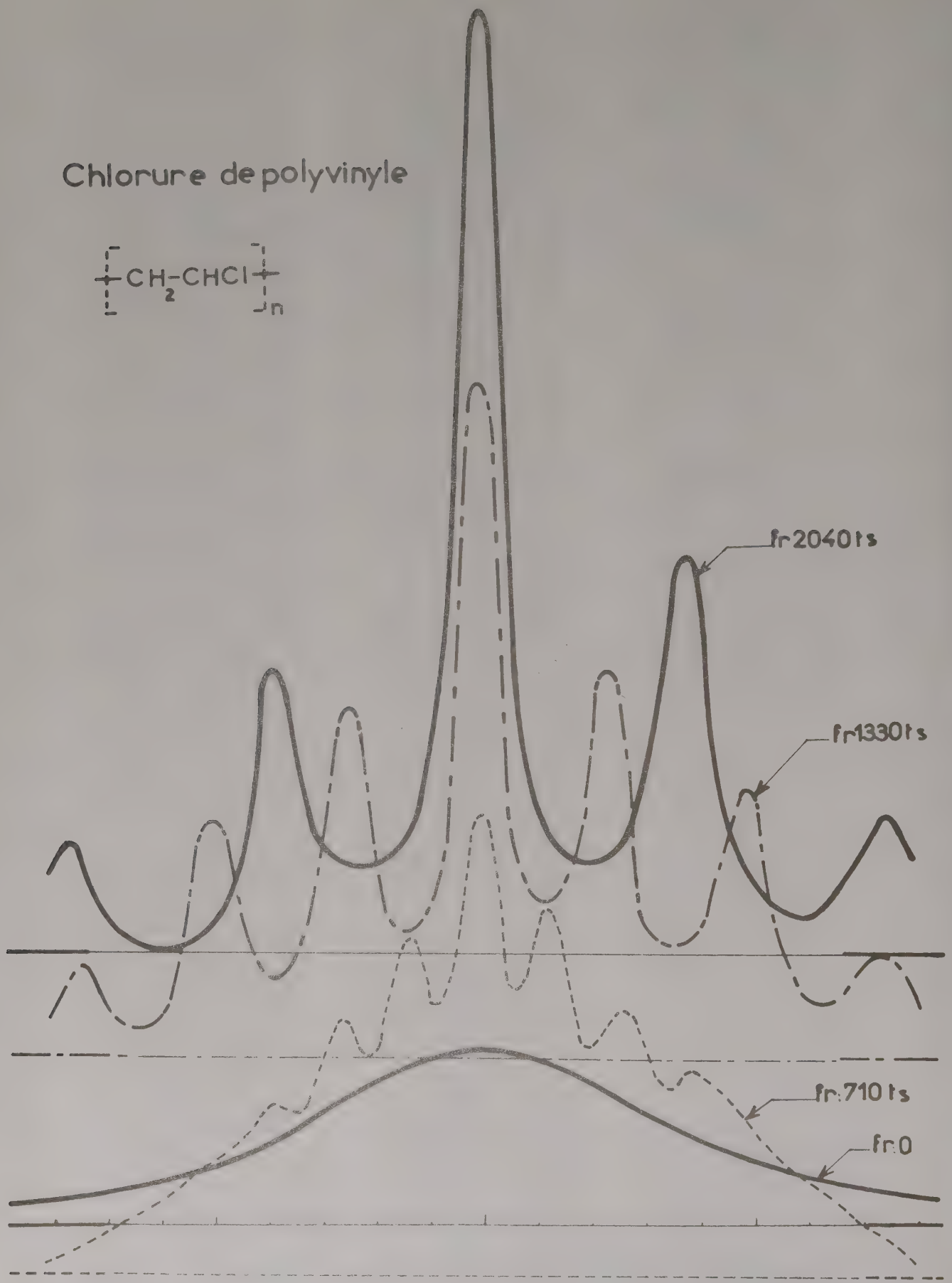


fig. III-5. Spectres d'absorption à différentes vitesses de rotation de l'échantillon. L'echelle horizontale est de 540 Hz/cm.

La modulation du champ magnétique, qui permet d'obtenir la dérivée après détection synchrone, peut modifier le second moment de la raie expérimentale : si l'amplitude h_m de la modulation est trop grande, la raie est artificiellement élargie. Le second moment réel est alors donné par [35] :

$$S = S_{exp} - \frac{h^2_m}{4} \qquad (3\text{-}35)$$

La figure III-6 représente les seconds moments mesurés du spectre entier d'une part et de la raie centrale d'autre part. Nous vérifions, compte tenu de la précision des mesures, que le second moment de l'ensemble du spectre reste constant aux différentes vitesses de rotation.

Le facteur de réduction limite obtenu pour cet échantillon est de 1/19. Nous verrons que la largeur limite observée, indépendante de la vitesse de rotation est liée à la nature des mouvements moléculaires dans le polymère.

Etude en fonction de α

Pour une vitesse de rotation constante de 1500 t/s nous avons fait varier l'orientation α de l'axe de rotation par rapport à $\vec{H}_o$ (fig III-7). Nos mesures permettent de vérifier, d'une part, que le second moment de l'ensemble du spectre demeure constant quelque soit α, d'autre part, que la variation du facteur de réduction ρ du second moment vérifie l'expression théorique (3-14) , (fig. III- 8).

Nous remarquons qur la figure III-7 que pour $\alpha = 90°$, le premier satellite visible est distant non pas de ω_r mais de $2\omega_r$ de la raie centrale. Ce résultat est confirmé par l'expression de l'hamiltonien dépendant du temps (3-10) : pour $\alpha = 90°$ le premier terme en ω_r disparaît et il ne reste que les satellites d'ordre pair.

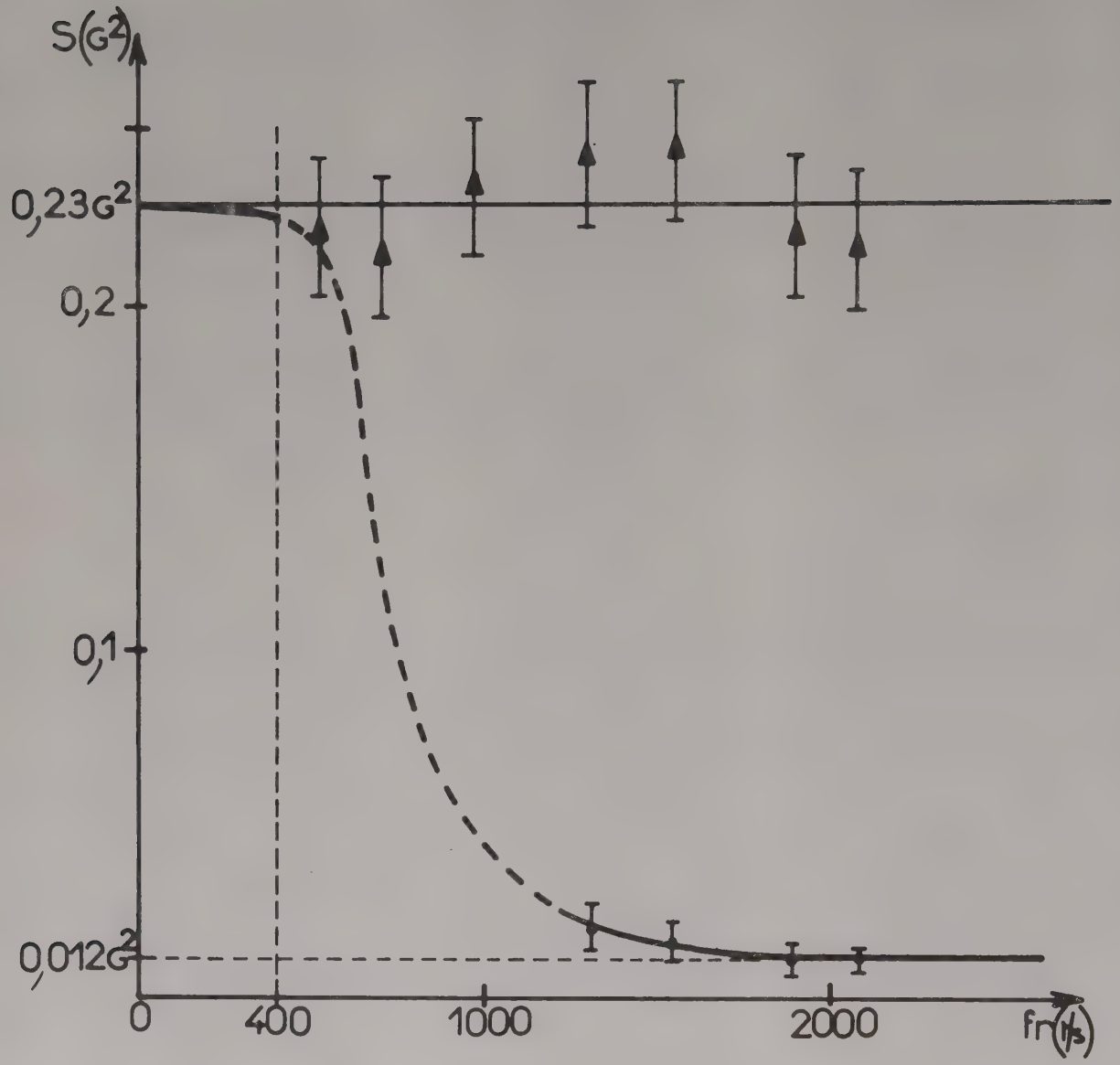


fig. III-6. Second moments en fonction de la frequence de rotation de l'échantillon (chlorure de polyvinyle):

▲ : le second moment du spectre entier.

• : " " " de la raie centrale.

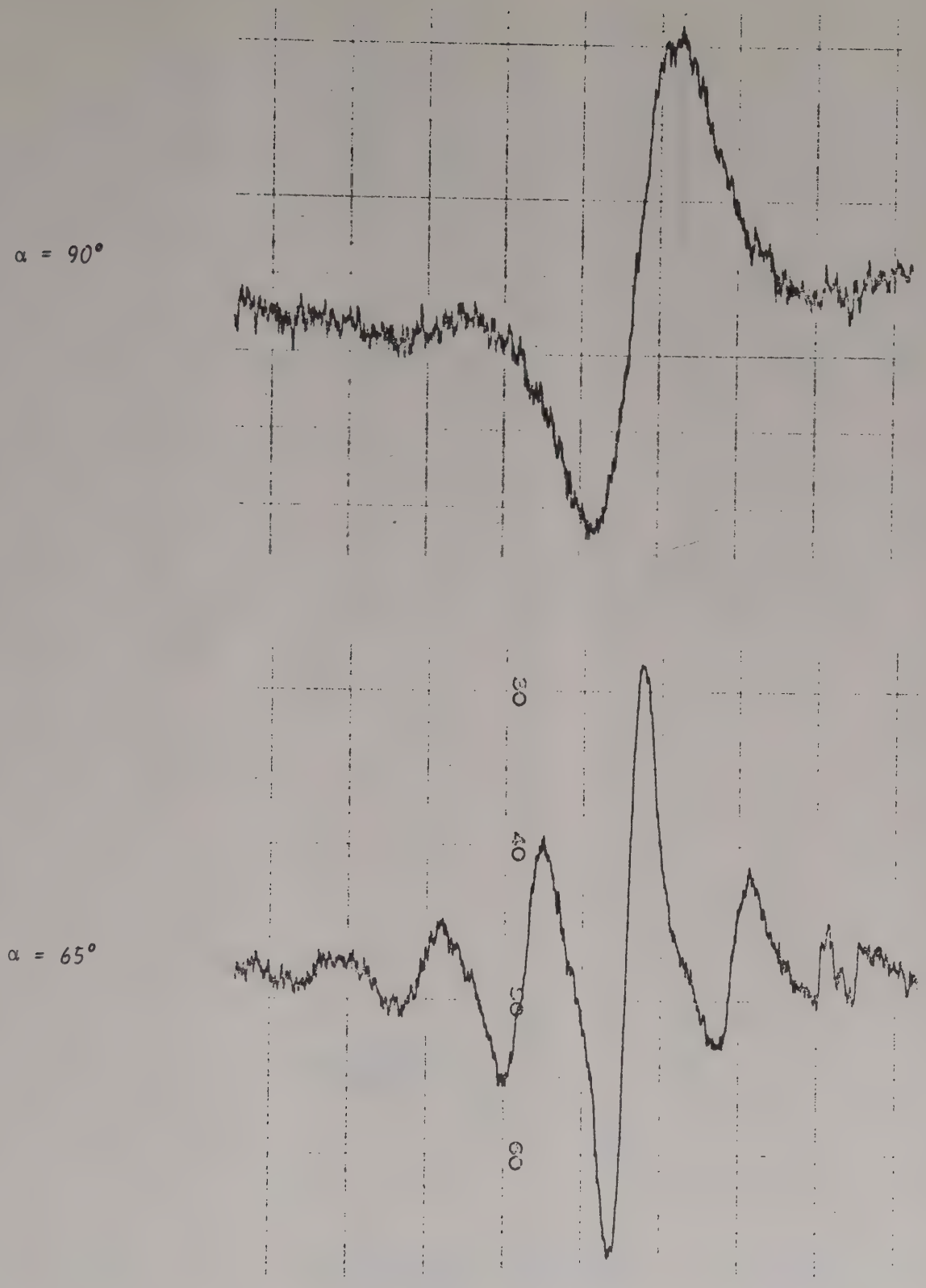
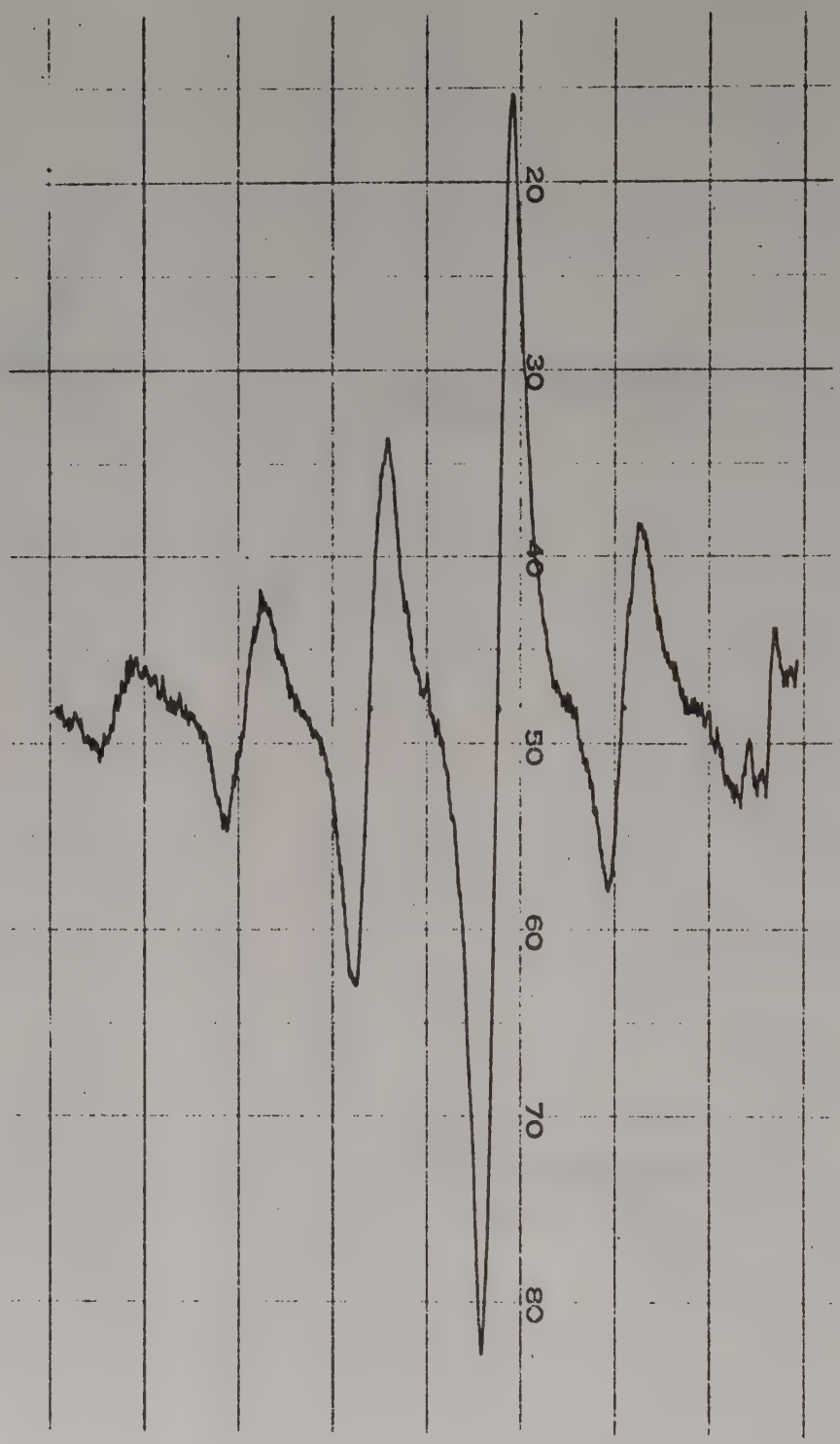


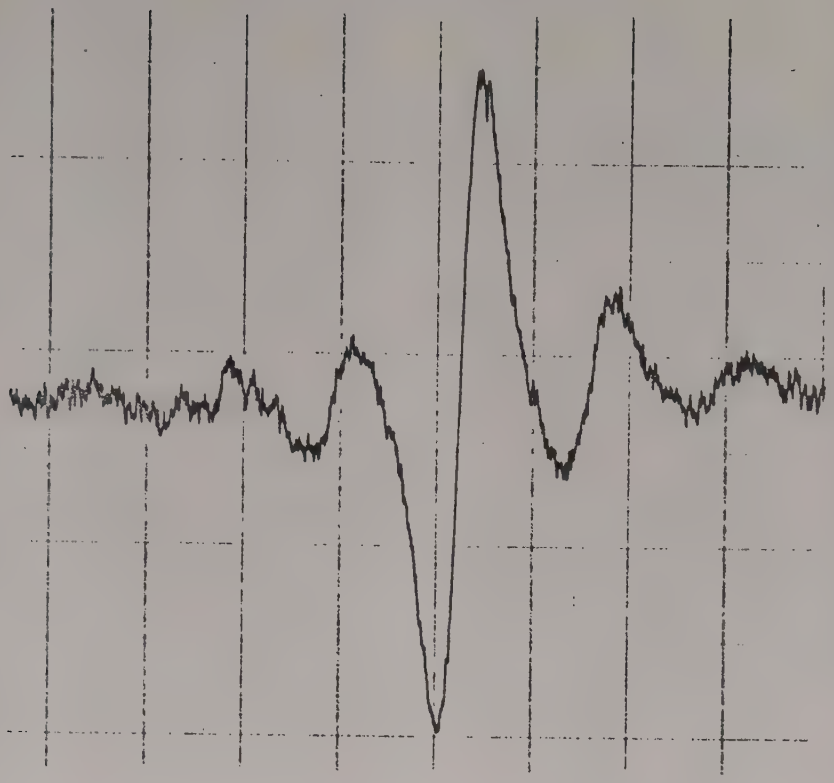
fig. III-7. Dérivées des spectres d'absorption à 30 MHz des protons de chlorure de polyvinyle pour différentes orientations α de l'axe de rotation par rapport à H_o ; la vitesse de rotation maintenue constante à 1500 t/s.



$\alpha = \alpha_m = 54°,44'$

fig. III-7. (suite).

$\alpha = 45°$



$\alpha = 40°$

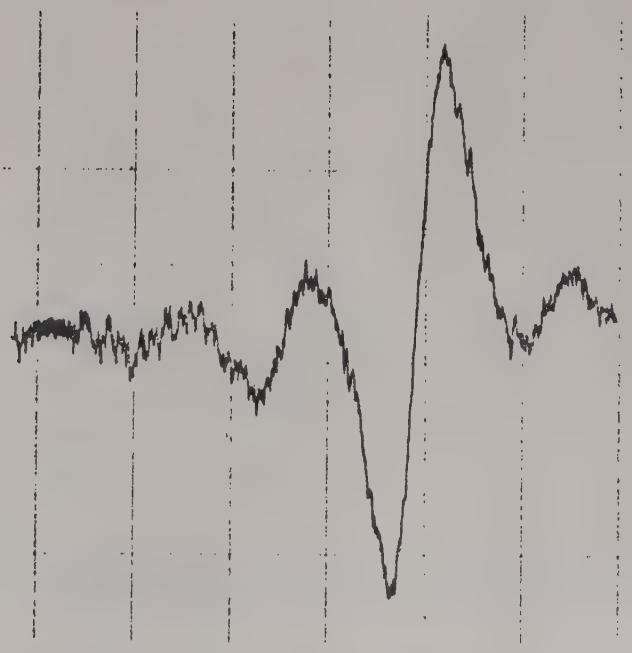


fig. III-7. (suite).

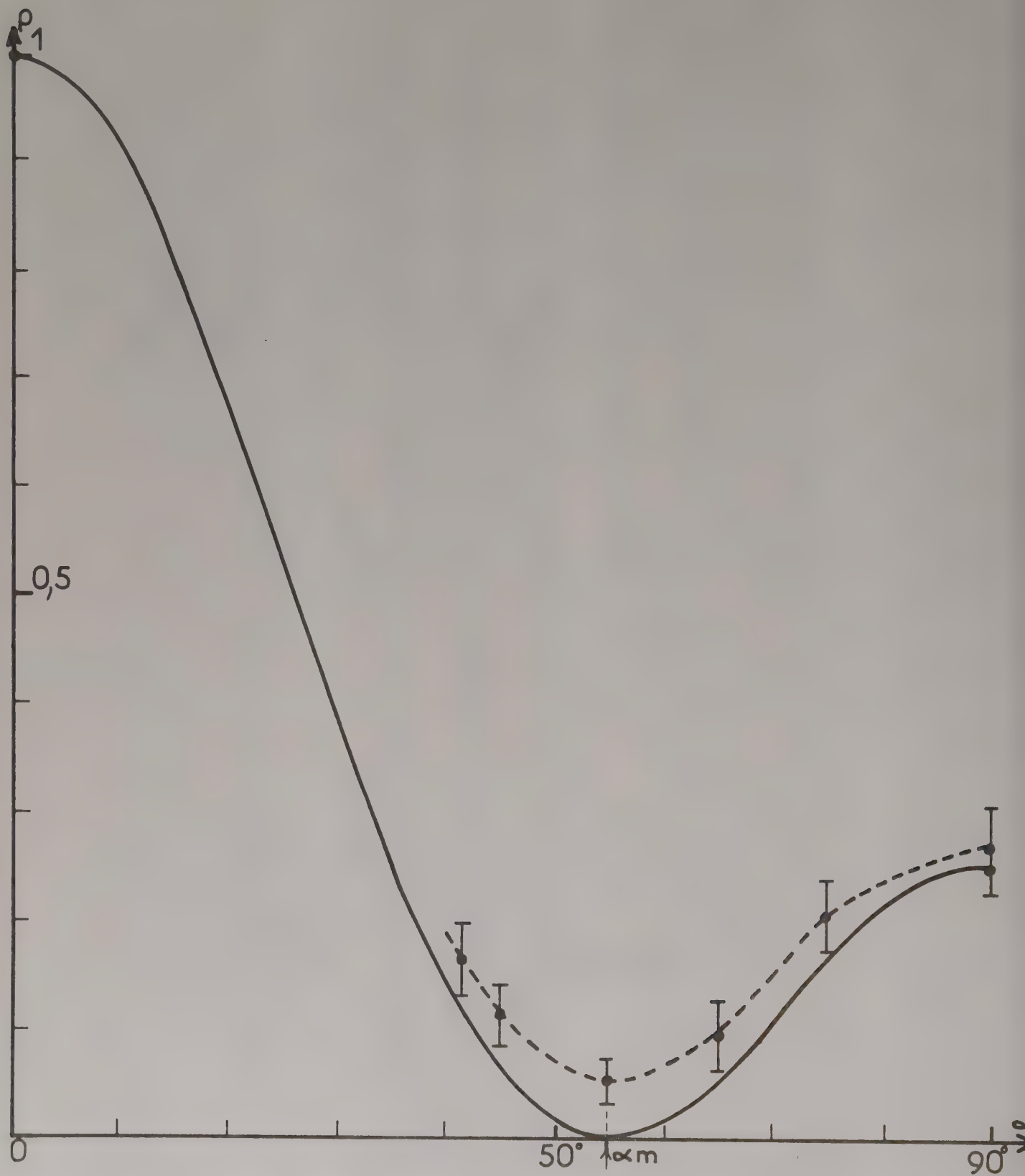
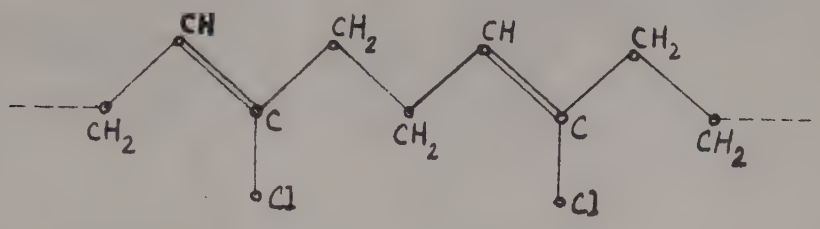


fig. III-8. Facteur de réduction ρ du second moment de la raie centrale en fonction de l'inclinaison α de l'axe de rotation par rapport au champ $\vec{H}$. En trait plein : la courbe théorique déduite de (3-14). Les points expérimentaux correspondent au chlorure de polyvinyle tournant à 1500 t/s.

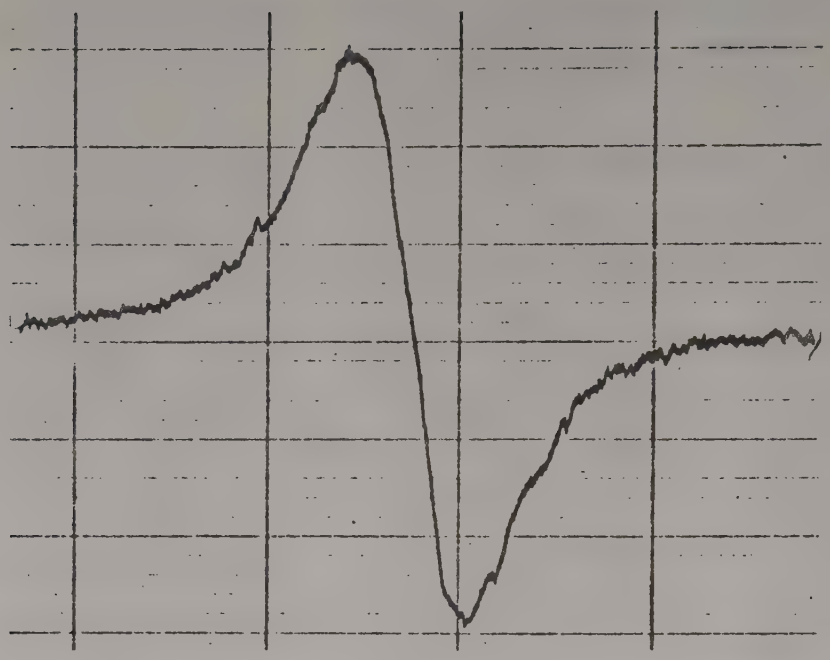
III-2-2- Rétrécissement de raie des protons de polychloroprène $(-CH_2 - CCl = CH-CH_2-)_n$.

Ce polymère nous a été fourni par l'Institut Français de Caoutchouc. C'est un élastomère dont la configuration la plus probable est suivant le modèle "zig - zag" plan représenté ci-dessous :



A la température ambiante, la largeur de raie d'absorption est de 0,22 Gauss. En rotation, selon l'angle magique, le rétrécissement se manifeste à une vitesse voisine de 150 t/s ; au delà de 1700 t/s les satellites sont bien séparés de la raie centrale (fig.III-9). Nous avons vérifié, là encore, que le second moment de l'ensemble du spectre reste invariant par rotation (fig.III-10).
Le facteur de réduction ρ de la raie centrale est de 1/7.

$f_r = 0$



$f_r = 370$ t/s.

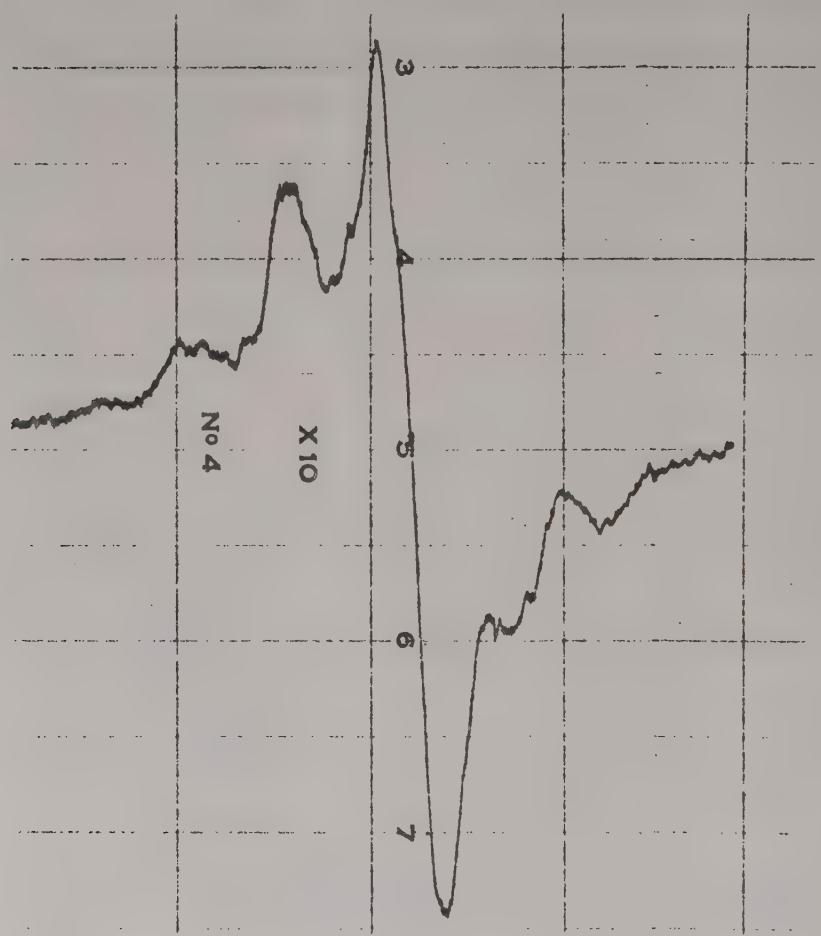


fig. III-9. Dérivées des spectres d'absorption à 30 MHz des protons de polychloroprène à différentes vitesses de rotation.
Le balayage horizontal est de 325 Hz/cm.

δ_n = 500 t/s.

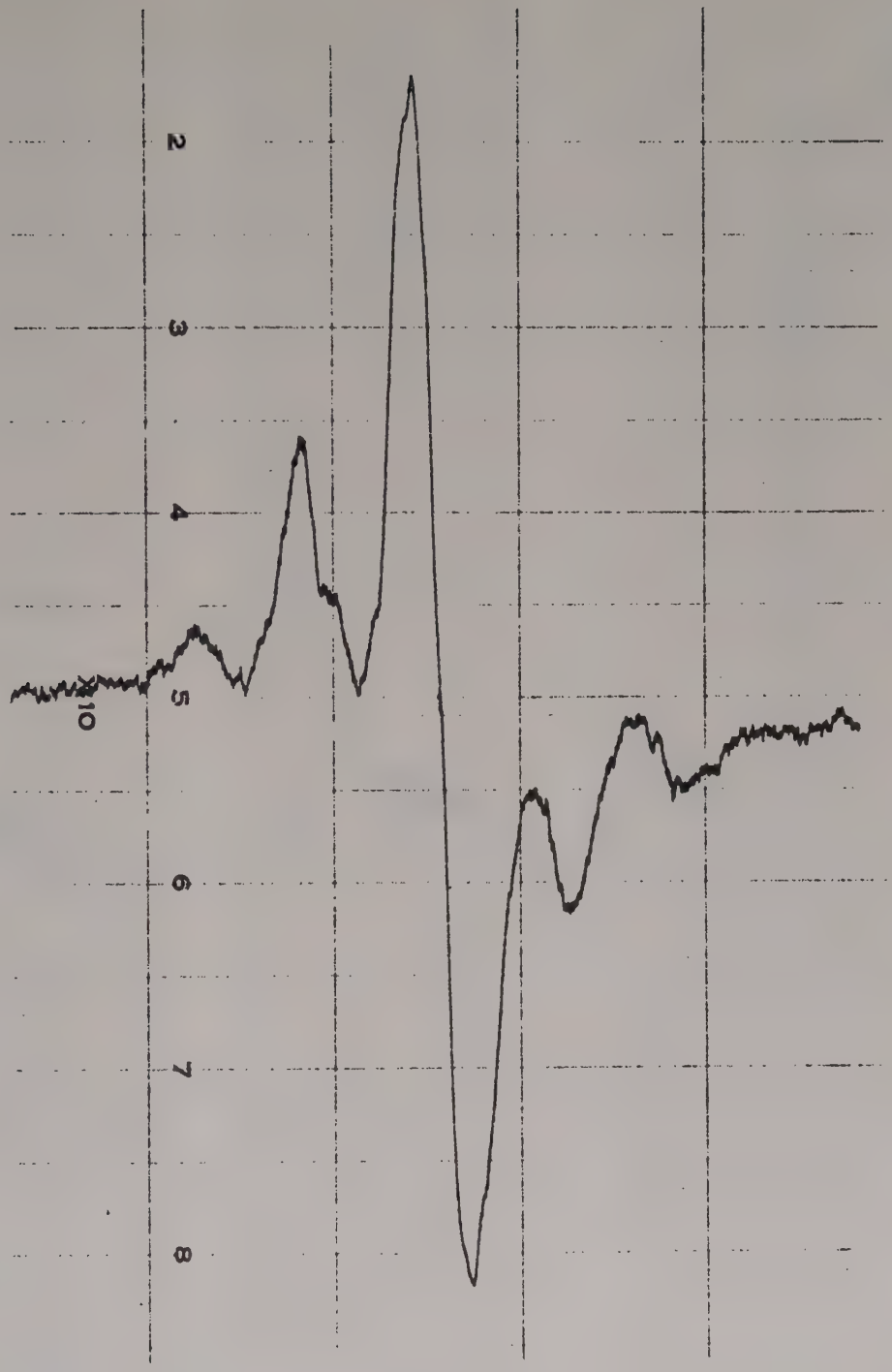


fig. III-9. (suite).

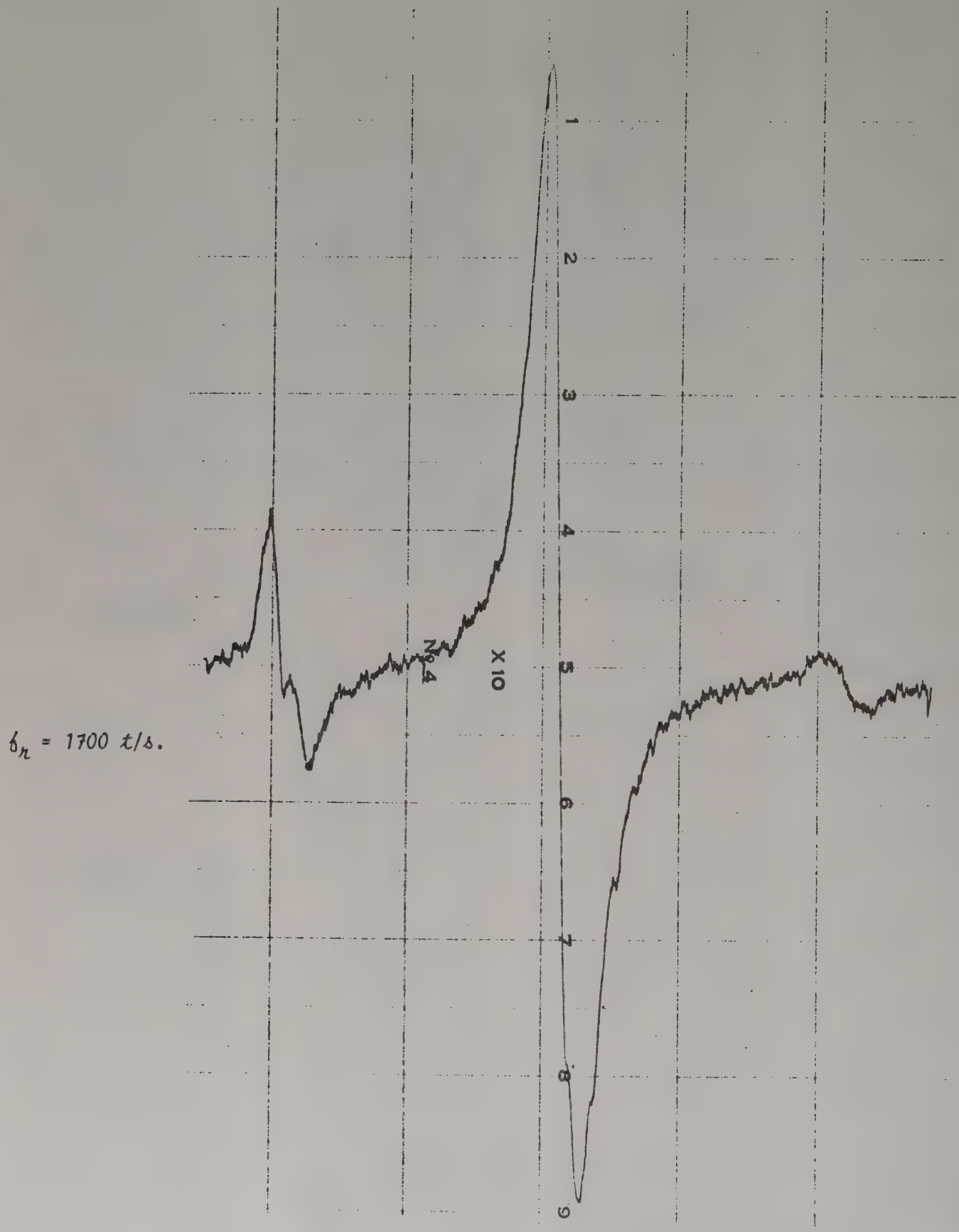


fig. III-9 (suite). La raie satellite de gauche est enregistrée avec une modulation deux fois plus importante.

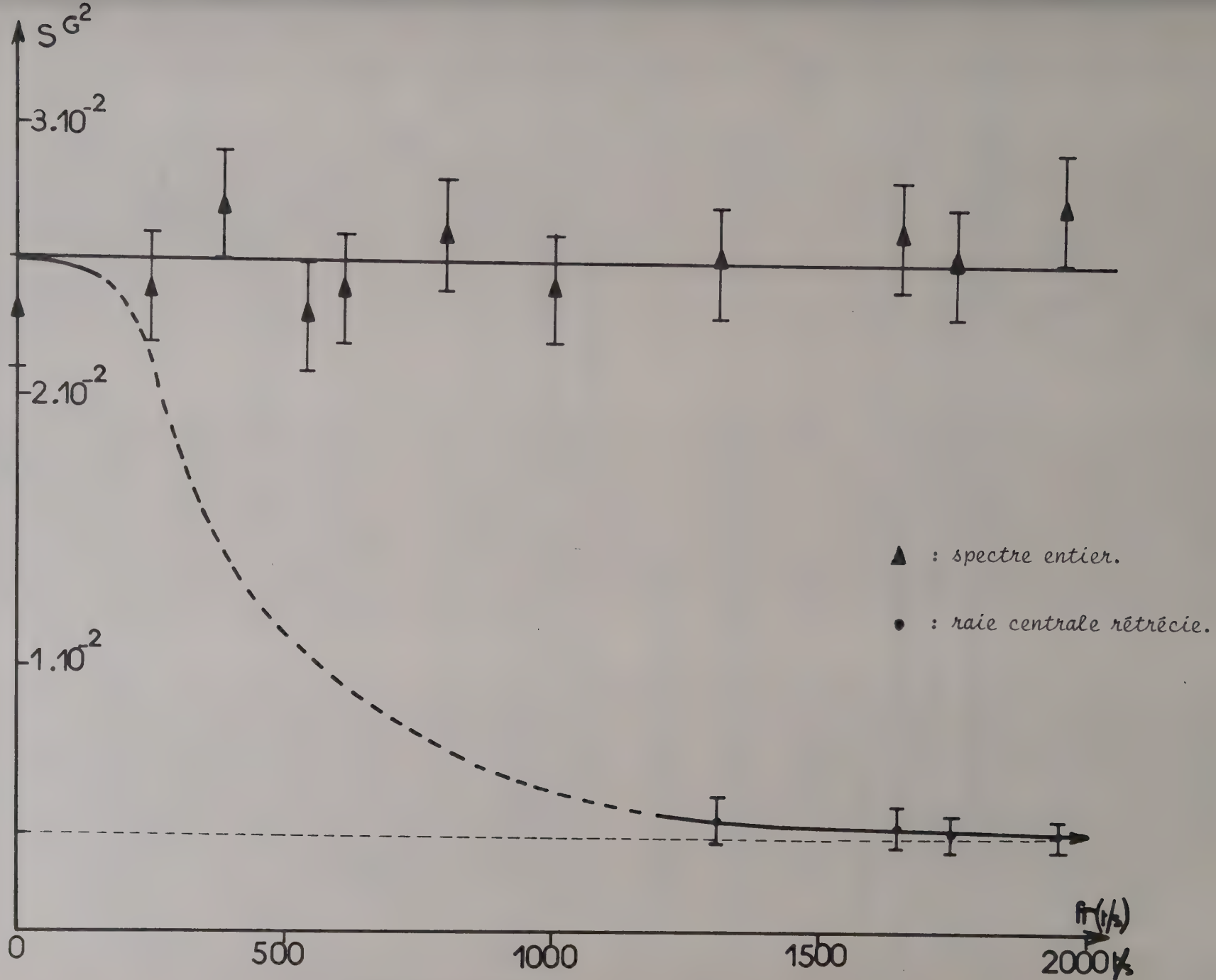


fig. III-10. Seconds moments en fonction de la fréquence de rotation.

III - 3- ETUDE DE L'HAMILTONIEN DU DEPLACEMENT CHIMIQUE

Il s'écrit :

$$\mathcal{H}_c = \gamma\hbar \sum_i \vec{I}_i \, ||\sigma_i|| \, \vec{H}_o \qquad (3\text{-}36)$$

où $||\sigma_i||$ est le tenseur du déplacement chimique [36], de valeurs propres σ_{iXX} σ_{iYY} et σ_{iZZ}, et dont les axes principaux X_i, Y_i et Z_i forment respectivement les angles β_{iX}, β_{iY} et β_{iZ} avec le champ appliqué $\vec{H}_o$ (fig. III-11).

La seule composante importante de ce tenseur est σ_{izz} suivant $\vec{H}_o$; elle s'écrit avec ces notations :

$$\sigma_{izz} = \cos^2\beta_{iX}\,\sigma_{iXX} + \cos^2\beta_{iY}\,\sigma_{iYY} + \cos^2\beta_{iZ}\,\sigma_{iZZ} \qquad (3\text{-}37)$$

L'hamiltonien (3-36) prend alors la forme suivante :

$$\mathcal{H}_c = \gamma\hbar H_o \sum_i \sigma_{izz} I_{iz} \qquad (3\text{-}38)$$

Pour un fluide isotrope où toutes les orientations des axes principaux sont également probables, chaque terme de (3-37) est remplacé par sa moyenne isotropique et l'on obtient :

$$\sigma_{izz} = \frac{1}{3}(\sigma_{iXX} + \sigma_{iYY} + \sigma_{iZZ}) = \frac{1}{3}\,\mathrm{tr}\,||\sigma_i|| \qquad (3\text{-}39)$$

et par conséquent :

$$\mathcal{H}_c = \gamma\hbar H_o \sum_i I_{iz}\,\mathrm{tr}\,||\sigma_i|| = \gamma\hbar H_o \sum_i \sigma_i I_{iz} \qquad (3\text{-}40)$$

où σ_i est le déplacement scalaire rencontré en résonance haute résolution des liquides.

Supposons maintenant que l'échantillon solide tourne à la vitesse ω_r autour d'un axe $\vec{R}$ incliné de α par rapport à $\vec{H}_o$ et de λ_{iX}, λ_{iY} et λ_{iZ} par rapport aux axes principaux de $||\sigma_i||$. (fig. III-11).

Chaque angle β_i peut se mettre, d'après (3-5), sous la forme :

$$\cos\beta_{iM} = \cos\alpha\cos\lambda_{iM} + \sin\alpha\sin\lambda_{iM}\cos(\omega_r t + \phi_{iM}) \qquad (3\text{-}41)$$

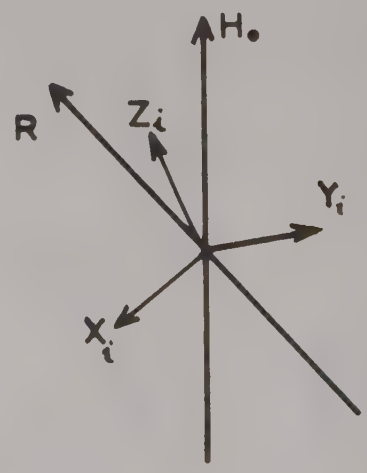


fig. III-11 .

M représente successivement les indices X, Y et Z.

En portant ces valeurs dans (3-37), l'hamiltonien du déplacement chimique (3-38) devient fonction du temps et peut être mis sous la forme :

$$\mathcal{H}_c(t) = \overline{\mathcal{H}_c} + \mathcal{H}_c'(t) \qquad (3\text{-}42)$$

dans laquelle $\overline{\mathcal{H}_c}$, hamiltonien moyen indépendant du temps, s'écrit :

$$\overline{\mathcal{H}_c} = \gamma\hbar H_o \sum_i I_{iz} \sum_M \frac{1}{3}\sigma_{iMM}\left[1 + \frac{1}{2}(1-3\cos^2\alpha)(1-3\cos^2\lambda_{iM})\right] \qquad (3\text{-}43)$$

et

$$\mathcal{H}_c'(t) = \gamma\hbar H_o \sum_i I_{iz} \sum_M \frac{1}{2}\sigma_{iMM}\left[\sin 2\alpha \sin 2\lambda_{iM}\cos(\omega_r t + \phi_{iM}) + \sin^2\alpha \sin^2\lambda_{iM}\cos 2(\omega_r t + \phi_{iM})\right] \qquad (3\text{-}44)$$

est le terme périodique qui contribue aux formations des satellites.
Pour les mêmes raisons que dans l'interaction dipolaire, nous ne garderons ici que le terme $\overline{\mathcal{H}_c}$ qui s'écrit, dans le cas où α a la valeur magique, :

$$\begin{aligned}\overline{\mathcal{H}_c} &= \gamma\hbar H_o \sum_i I_{iz} \sum_M \frac{1}{3}\sigma_{iMM} \\ &= \gamma\hbar H_o \sum_i I_{iz} \times \frac{1}{3}(\sigma_{iXX} + \sigma_{iYY} + \sigma_{iZZ}) \\ &= \gamma\hbar H_o \sum_i I_{iz} \times \frac{1}{3}\,\mathrm{tr}||\sigma_i|| = \gamma\hbar H_o \sum_i \sigma_i I_{iz}\end{aligned} \qquad (3\text{-}45)$$

On obtient la même expression que dans le cas d'un fluide isotrope.

Ainsi la rotation rapide suivant l'angle magique permet d'obtenir, pour un corps solide, les mêmes informations sur les déplacements chimiques que le spectre de l'échantillon en solution ; de plus, comme dans un liquide, les anisotropies du déplacement chimique sont supprimées du spectre de résonance.

L'examen de l'expression (3-43), donnant $\overline{\mathcal{H}_c}$ dans le cas général, montre qu'il varie avec α ; on doit s'attendre à une modification du déplacement chimique lorsque l'on s'écarte de l'angle magique ; malheureusement les raies

spectrales s'élargissent en même temps, conformément à (3-9), et empêchent pratiquement toute observation des déplacements chimiques.

Ces résultats ont été confirmés par les expériences que nous décrirons aux prochains chapitres.

III-4- ETUDE DE L'HAMILTONIEN SPIN-SPIN INDIRECT EN ROTATION.

Pour un échantillon statique, il est donné par :

$$\mathcal{H}_J = h \sum_{i<j} \vec{I}_i \, \|J_{ij}\| \, \vec{I}_j \qquad (3\text{-}46)$$

Le tenseur $\|J_{ij}\|$, dans le cas le plus général, n'est pas symétrique et peut être divisé en trois parties :

$$\|J_{ij}\| = J_{ij} \|1\| + \|J_{ij}\|_s + \|J_{ij}\|_{as} \qquad (3\text{-}47)$$

où $$J_{ij} = \frac{1}{3} \operatorname{tr} \|J_{ij}\| \qquad (3\text{-}48)$$

$$\|J_{ij}\|_s = \frac{1}{2}\left\{\|J_{ij}\| + \|\widetilde{J_{ij}}\| - J_{ij}\|1\|\right\} \qquad (3\text{-}49)$$

$$\|J_{ij}\|_{as} = \frac{1}{2}\left\{\|J_{ij}\| - \|\widetilde{J_{ij}}\|\right\} \qquad (3\text{-}50)$$

$\|\widetilde{J_{ij}}\|$ est le tenseur transposé de $\|J_{ij}\|$.

$\|J_{ij}\|_s$ est un tenseur symétrique de trace nulle, alors que $\|J_{ij}\|_{as}$ est antisymétrique.

Dans un fluide isotrope, les interactions apportées par $\|J_{ij}\|_s$ et $\|J_{ij}\|_{as}$ sont moyennées à zéro et il ne reste plus que l'interaction scalaire $h \vec{I}_i . J_{ij} . \vec{I}_j$ responsable des structures en multiplets des raies de résonance rencontrées en haute résolution.

Dans un solide en rotation, le terme $J_{ij}\|1\|$ qui n'est pas affecté par le mouvement est conservé et conduit au même couplage J_{ij}. Si la rotation est selon l'angle magique, le couplage provenant du terme $\|J_{ij}\|_s$ est annulé ; par contre, la moyenne du terme antisymétrique, $\|J_{ij}\|_{as}$ n'est généralement pas nulle [37] ; elle constitue la seule différence entre l'hamiltonien de l'échantillon tournant et celui d'un liquide isotrope. (annexe I).

Remarque - Pour des noyaux de spin $I>\frac{1}{2}$, par suite du couplage de leur moment quadrupolaire avec les gradients éventuels de champ électrique, il faut ajouter à (3-1) le terme d'interaction quadrupolaire $\mathcal{H}_Q$ (annexe 2). Comme pour l'interaction dipolaire, lorsque l'échantillon tourne selon l'angle magique la valeur moyenne $\overline{\mathcal{H}_Q}$ est annulée. (annexe 2).

III-5- HAMILTONIEN EFFECTIF DU SPECTRE CENTRAL.

En conclusion des paragraphes précédents, on peut représenter l'hamiltonien moyen du spectre central d'un solide en rotation rapide selon l'angle magique par :

$$\mathcal{H}'_r = -\gamma\hbar H_o \sum_i (1-\sigma_i) I_{iz} + \hbar \sum_{i<j} J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j + \hbar \sum_{i<j} A_{ij}(I_{ix}I_{jy} - I_{iy}I_{jx}) \qquad (3\text{-}51)$$

dont le dernier terme provient de la partie antisymétrique de $\|J\|$.(annexe I). Très souvent des symétries locales dans la molécule font disparaître cette contribution : par exemple si les noyaux i,j sont placés tous deux sur un axe de symétrie ; de toute façon, même s'il existe, ce couplage est très faible et n'est pratiquement pas observable dans nos expériences.
L'hamiltonien effectif de l'échantillon tournant s'écrit donc :

$$\mathcal{H}_r = -\gamma\hbar H_o \sum_i (1-\sigma_i) I_{iz} + \hbar \sum_{i<j} J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j \qquad (3\text{-}52)$$

C'est précisément la forme de l'hamiltonien responsable des déplacements chimiques et des structures en multiplets rencontré en haute résolution des liquides isotropes.
Il faut noter qu'aucune hypothèse n'a été faite quant à l'orientation du solide : ces résultats sont, par conséquent, valables aussi bien pour des monocristaux que pour des échantillons polycristallins ou amorphes.

Le critère suivant lequel la vitesse de rotation doit être choisie supérieure ou du même ordre de grandeur que la largeur de raie statique impose une importante limitation dans cette méthode.

En effet, l'étude des protons ou des fluors, dans la plupart des solides nécessite des vitesses se chiffrant par dizaines de KHz, vitesses qui, dans l'état actuel des techniques de rotation, sont impossibles à atteindre.
De ce fait, la méthode de l'échantillon tournant a été principalement appliquée à l'étude de noyaux autres que le proton qui présentent des largeurs de raie souvent plus faibles. Ceci est, par exemple, le cas de P^{31}, dont la largeur de raie dans les solides étudiés par Andrew [38], n'excède pas quelques kilohertz.

Nous avons, de ce fait, abordé l'étude des protons et des fluors mais dans le cas où, par suite des mouvements moléculaires internes, la raie statique se trouve déjà partiellement rétrécie.

Nous reportons au chapitre VI l'étude des modifications apportées à la théorie de l'échantillon tournant lorsque l'on est, non plus en réseau rigide, mais en présence de mouvements internes.

- CHAPITRE IV -

APPAREILLAGE

Le dispositif expérimental consiste en un spectrographe classique de R.M.N. associé à une turbine à air assurant la rotation rapide de l'échantillon.

IV-1- TURBINE A AIR COMPRIME.

Les expériences de rétrécissement de raie que nous avons décrites au précédent chapitre montrent que, même dans le cas de raies partiellement rétrécies par des mouvements internes, des fréquences de rotation de plusieurs milliers de tours par seconde sont nécessaires pour réduire la largeur résiduelle.

Dans ce domaine de vitesses, les possibilités des systèmes tournants à palier mécanique sont trés limitées, ceci par suite de l'importance des frottements solides et du défaut d'un centrage exact.
Ces difficultés peuvent être évitées dans une turbine à gaz où le rotor , porté uniquement par une nappe gazeuse, n'à aucun contact solide avec le stator et, de ce fait, peut choisir lui même son axe de rotation [39,40].

Dans le modèle réalisé (d'après une recherche faite à l'Institut d'Electronique d'Orsay)[41], le stator est un plateau circulaire au centre duquel débouche un jet d'air comprimé ; la base du rotor constitue un second plateau, parallèle au stator, entre lesquels s'établit un écoulement radial de gaz (fig. IV-1). Par un effet d'aspiration que nous décrirons, le rotor se maintient en suspension à une fraction de millimètre du stator.

Le même jat d'air, sert à entraîner le rotor au moyen de quatre tuyères d'éjection pratiqués dans sa partie cylindrique, comme l'indique la figure IV-2.
Ce dispositif assure un effet de centrage qui s'est révélé insuffisant à grande vitesse ; nous avons, de ce fait, employé un palier de stabilisation à coussin d'air (fig. IV-3).

IV-1-1- Suspension.

Supposons qu'entre deux plateaux circulaires parrallèles on provoque un écoulement radial, d'un fluide débouchant au centre du plateau inférieur.(fig. IV-1). Le plateau supérieur amené à quelques millimètres du premier est violemment aspiré par celui-ci et se maintient en équilibre au voisinage immédiat de ce dernier, même si le fluide est débité à une pression de plusieurs atmosphères.

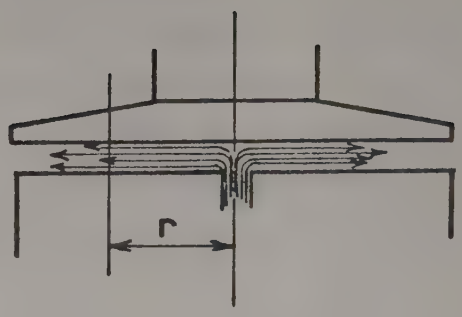


Fig. IV-1. Effet d'aspiration rotor-stator

Cette aspiration s'explique par le vide partiel créé entre les plateaux.
Dans le cas d'un fluide incompressible, l'écoulement entre les plateaux est régi par l'équation de Bernoulli :

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} = c^{te} \qquad (4\text{-}1)$$

La condition de continuité s'exprime par :

$$\text{div } \vec{v} = 0 \qquad (4\text{-}2)$$

La vitesse v du fluide entre les plateaux, à une distance r du centre, est donc telle que :

$$v.r = c^{te} \quad , \qquad (4\text{-}3)$$

la vitesse diminue lorsque l'on s'éloigne du centre (fig. IV-1) ; il doit en résulter, d'après (4-1), un accroissement de pression. Le fluide étant à la pression atmosphérique P_o en dehors des plateaux, il faut qu'il soit à une pression plus basse dans l'intervalle des deux plateaux, d'où l'existence d'un vide partiel.

Pour un fluide compressible, l'équation d'écoulement stationnaire s'écrit :

$$\frac{v^2}{2} + w = c^{te} \qquad (4\text{-}4)$$

w désigne l'enthalpie de l'unité de masse ; soit :

$$v dv + dw = 0 \qquad (4\text{-}5)$$

avec :

$$dw = T\,dS + V\,dP = T\,dS + \frac{dP}{\rho} \qquad (4\text{-}6)$$

Si on suppose, de plus, l'écoulement adiabatique, l'entropie reste constante et on a :

$$dw = \frac{dP}{\rho} \qquad (4\text{-}7)$$

et par conséquent :

$$\dot{v}dv + \frac{dP}{\rho} = 0 \qquad (4\text{-}8)$$

dv et dP étant de signes opposés, on aboutit au même résultat que dans le cas précédent.

La résultante des forces d'attraction est généralement supérieure au faible poids de nos turbines ; de ce fait on peut obtenir un fonctionnement stable même lorsque l'axe du système est incliné par rapport à la verticale.

IV-1-2- Entraînement - Guidage.

Le jet d'air comprimé qui sert à maintenir le rotor en suspension constitue, en même temps, le jet moteur (fig. IV-2); la vitesse de rotation est ainsi rendue

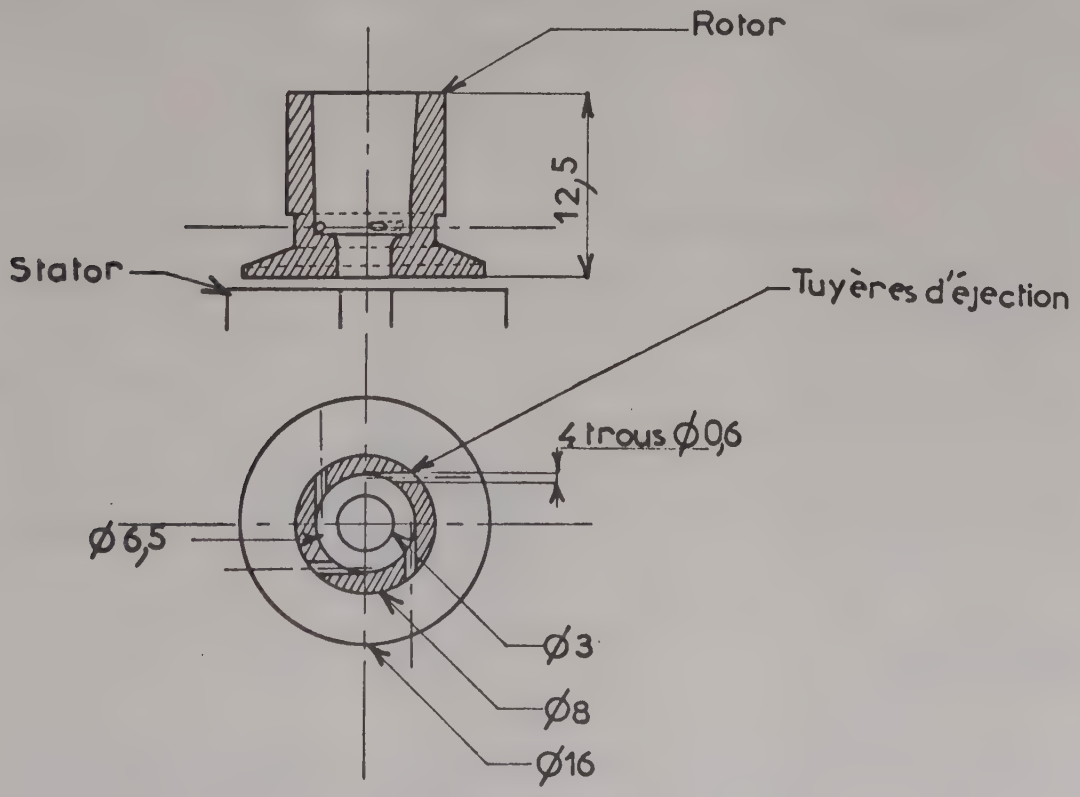


fig. IV-2. Vues du rotor.

variable avec la pression d'injection (fig. IV-6).
Par suite de dissymétries inévitables dans les débits des quatre tuyères d'éjection du rotor, la stabilité transversale n'est pas satisfaisante. Pour y remédier, un palier à air est disposé autour de la partie cylindrique du rotor (fig. IV-3) , provoquant, en cotre partie, une légère diminution de la vitesse de rotation (fig.IV-6)

IV-1-3- Réalisation .

Il faut noter que dans nos expériences un rotor métallique même amagnétique ne convient pas ; en effet, en présence du champ H_o, il serait freiné par l'apparition des courants de Foucault. Nous avons expérimenté des rotors en nylon, en téflon et surtout en araldite qui présente l'avantage d'être facilement usinable.

L'échantillon à étudier est enfermé dans une capsule fixée au rotor par un serrage conique (fig IV-3).
Lorsque l'on étudie les protons, il convient d'utiliser un porte-échantillon en téflon ; ce matériau a, cependant, l'inconvénient de se déformer à grande vitesse de rotation. Nous avons utilisé, principalement, des porte-échantillons en araldite ; la raie parasite provenant des protons de l'araldite a une largeur voisine de 15 G. indépendante des vitesses de rotation condidérées; elle est facilement discernable dans nos spectres étudiés.

Le centrage du porte-échantillon dans le rotor pose un problème délicat ; de plus, à forte pression, il risque d'en être éjecté. Ces difficultés peuvent être surmontées dans un modèle de turbine où le porte-échantillon fait partie intégrante du rotor (fig. IV-4) ; le couple moteur étant cependant réduit, on obtient, pour une même pression d'injection, une vitesse plus faible (fig. IV-6).
La turbine est posée sur un plateau tournant qui permet de faire varier l'angle entre l'axe de rotation et le champ directeur $\vec{H}_o$ (fig IV-5).
Cet ensemble est porté par un plateau XYZ qui permet de régler la position de l'échantillon dans l'entrefer de façon à le placer dans la zone la plus homogène du champ (fig. IV-5).

IV-1-4- Performances .

Les fréquences de rotation sont mesurées à l'aide d'un phototransistor qui reçoit la lumière réfléchie par la paroi partiellement noircie du porte-échantillon. Le signal ainsi recueilli est envoyé, après amplification et filtrage , dans un compteur de fréquence.

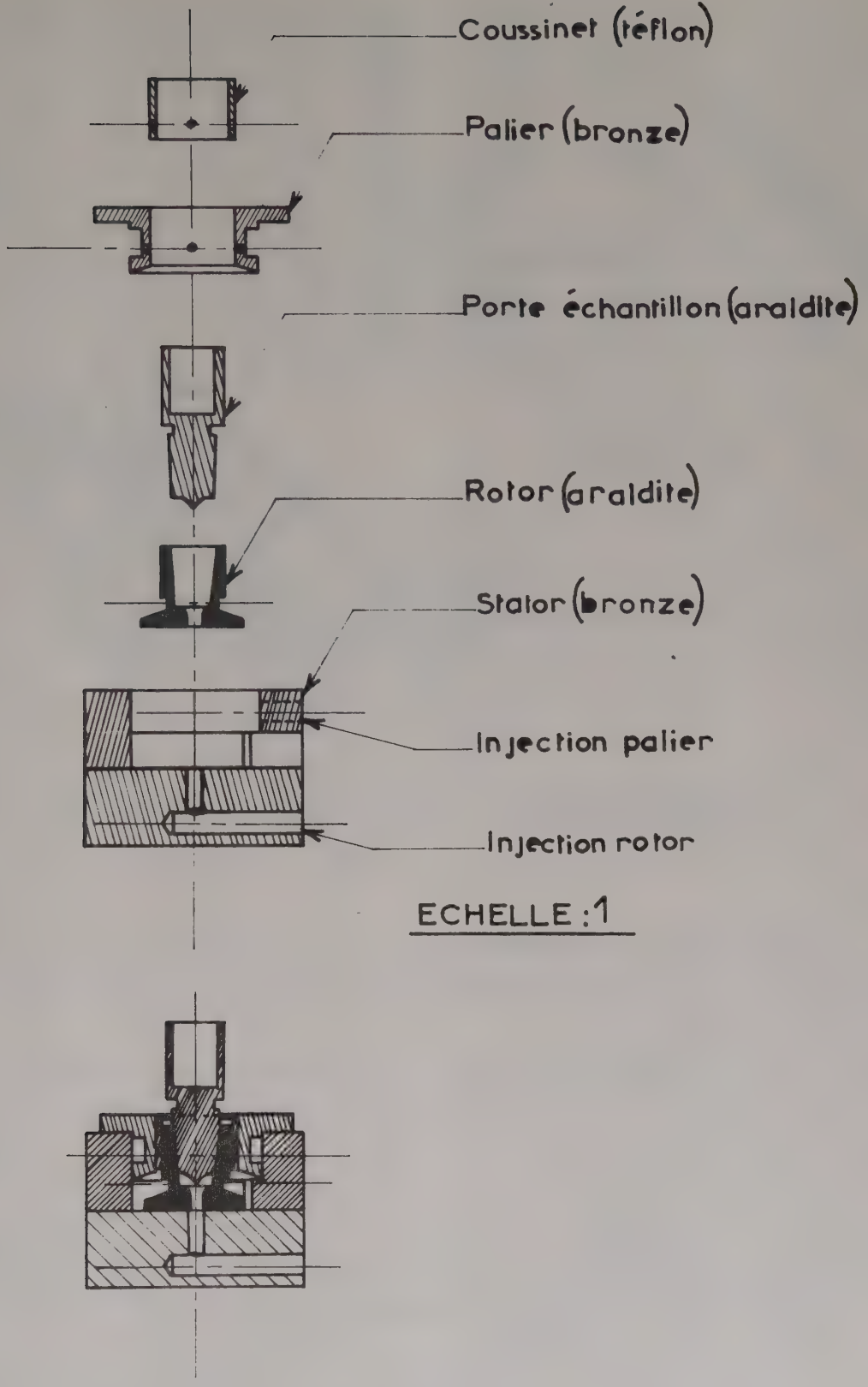


fig. IV-3. Vue éclatée de la turbine et montage de l'ensemble.

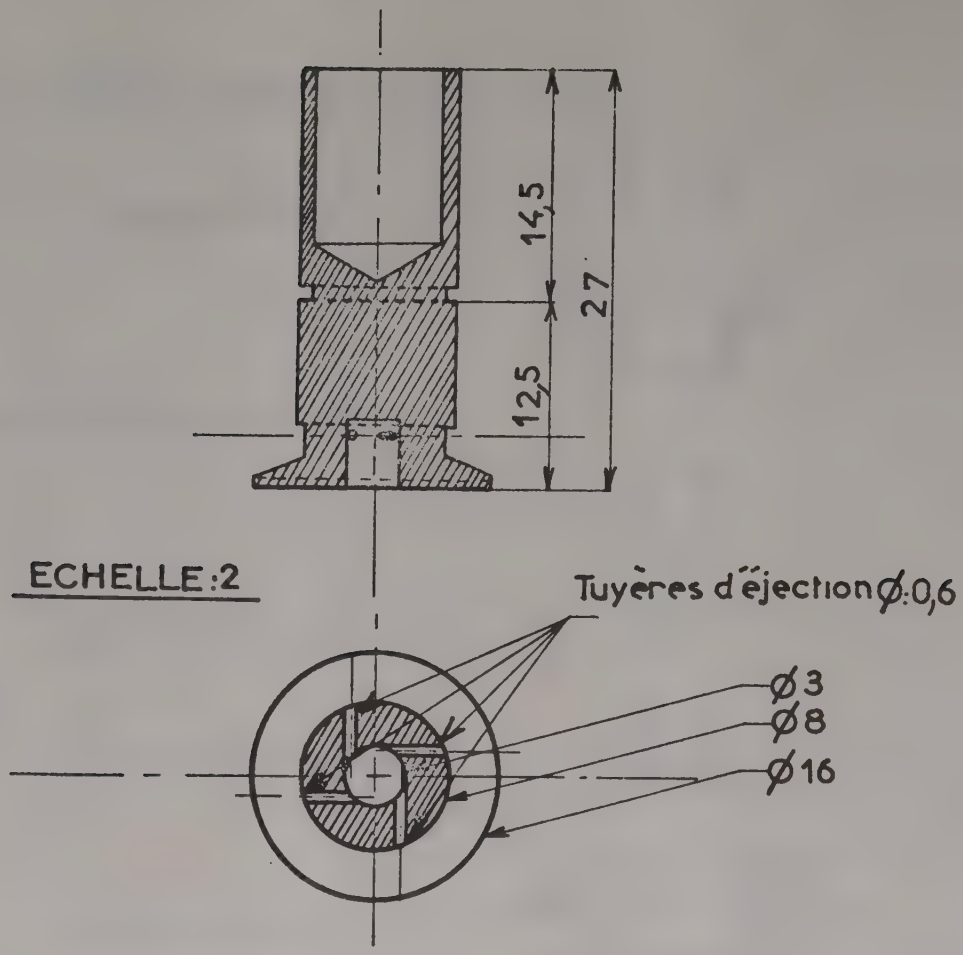


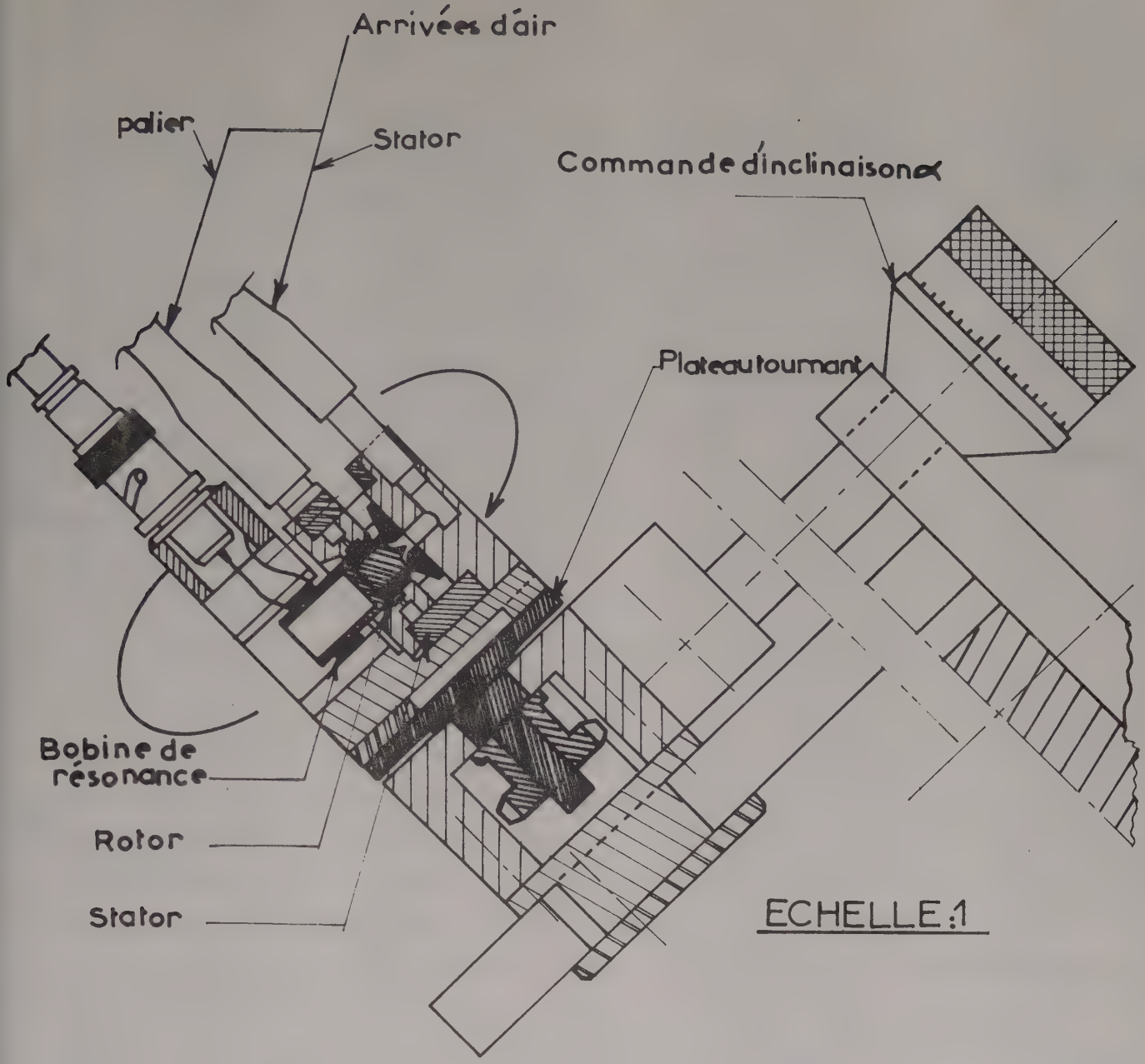
fig. IV-4 . Ensemble rotor-Porte-échantillon usiné en une seule pièce.

Dans les expériences de rétrécissement de raie, la distance séparant la raie centrale, du premier satellite visible du spectre complet, fournit de même un contrôle de la vitesse de rotation.

La figure IV-6 représente la vitesse de rotation obtenue en fonction de la pression d'injection pour les deux modèles de turbine utilisés. Nous avons vérifié que ces caractéristiques ne varient que très peu avecl'inclinaison de l'axe de rotation. Avec un tel dispositif, nous avons pu atteindre une vitesse de rotation voisine de 3000 tours par seconde pour une pression d'injection d'environ 1,5 atmosphère, la pression du palier de stabilisation étant du même ordre ; le débit d'air total, dans ces conditions est de 30 litres/minute.

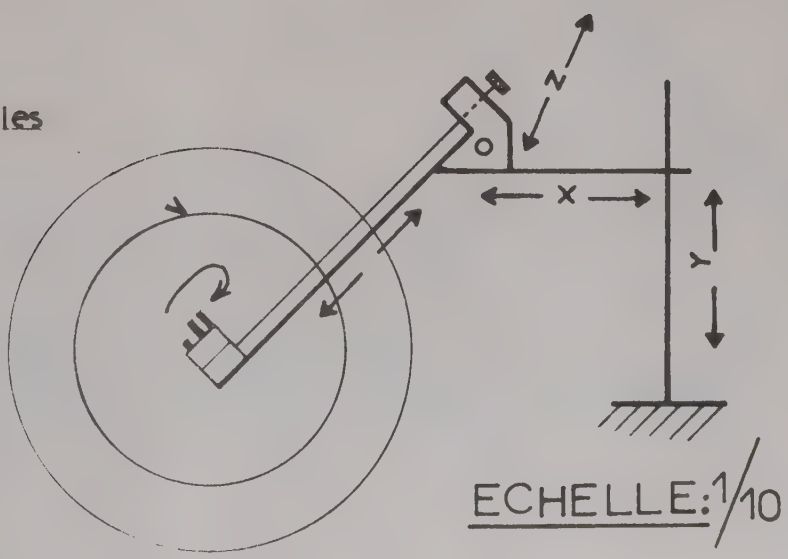
Le diamètre de la base du rotor est de 16 mm, il lui correspond une vitesse périphérique d'environ 100 m/s et une accélération centrifuge voisine de $2.10^5 g$: le rotor doit être fait d'un matériau très résistant.

La fréquence de rotation maximum correspond à une vitesse périphérique comparable à celle du son dans le gaz [42,43] ; la vitesse limite est par conséquent



Dispositif de commande d'inclinaison de l'axe de rotation.

COMMANDE X-Y-Z



Positionnement du montage dans l'entrefer de l'électroaimant.

fig. IV-5.

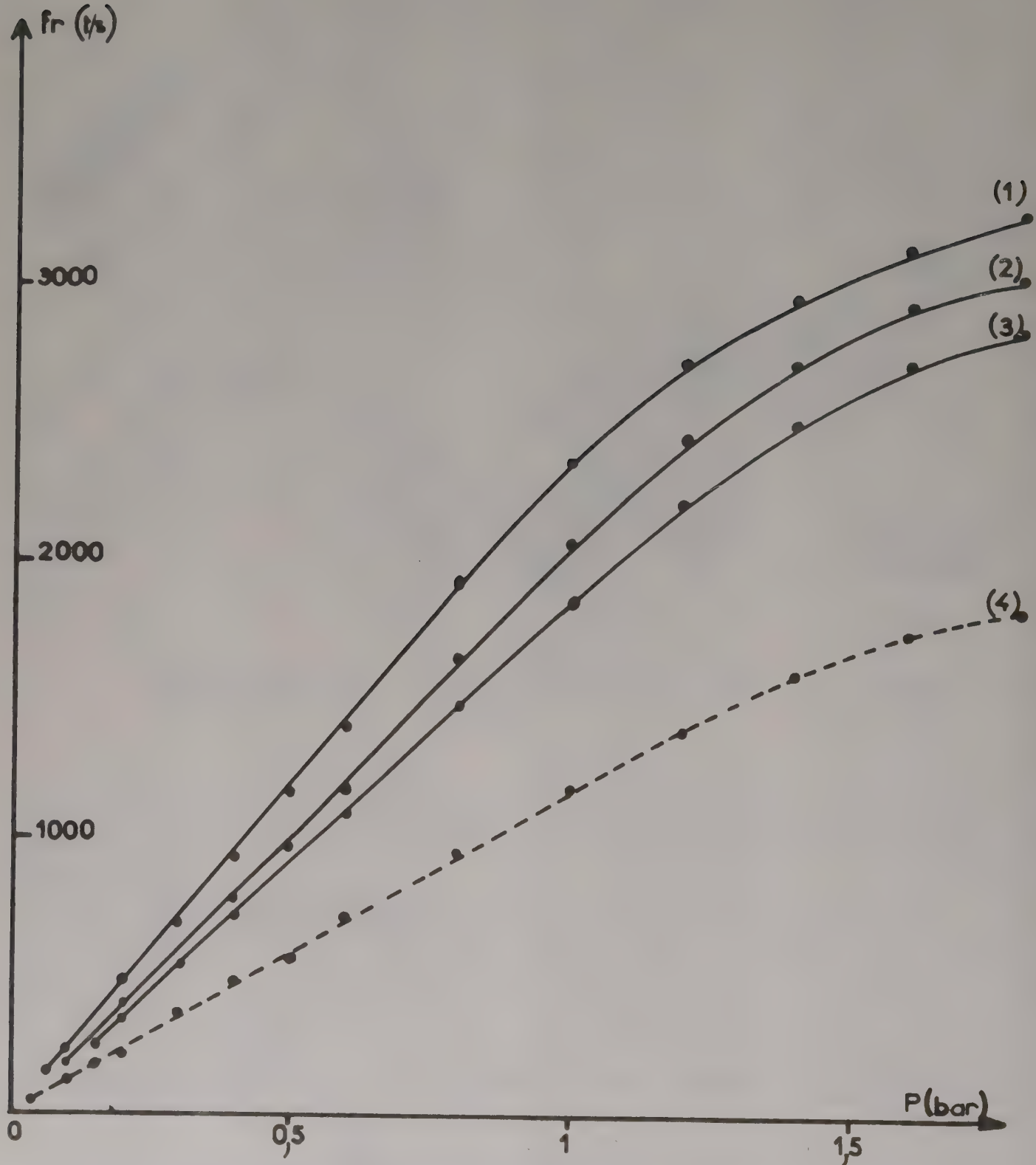


fig. IV-6. Caractéristiques fréquence de rotation - pression d'injection ; la pression du palier stabilisateur est de 0,5 bar (courbe 1), de 1 bar (courbe 2) et de 1,5 bar (courbe 3). Les courbes 1,2,3 sont relatives au modèle de turbine représenté figure.IV-2.; la courbe 4 concerne celui de la fig. IV-4.

liée à la densité du gaz utilisé. La vitesse du son dans l'hélium gazeux étant 2,7 fois plus élevée que dans l'air, on pourrait obtenir des fréquences de rotation plus élevées au moyen d'un jet de ce gaz.

IV-1-5- Fonctionnement à température variable.

L'étude du rétrécissement de raie, par rotation, en fonction de la température et en particulier à basse température s'avère intéressante par les renseignements qu'elle peut fournir sur la dynamique des mouvements internes (chap.VI). Dans notre dispositif d'échantillon tournant, il n'est pas possible de faire varier uniquement la température de l'échantillon. Nous sommes amenés à refroidir tout le système en utilisant, pour l'entraînement du rotor ainsi que pour le palier de stabilisation, un jet de gaz à température variable, l'absence du palier mécanique permettant d'envisager le fonctionnement de la turbine à basse température.

Sans chercher à développer un système opérationnel, nous avons expérimenté une turbine alimentée par un jet d'azote froid, sous une pression d'une atmosphère, obtenu par l'évaporation de l'azote liquide en présence d'une résistance chauffante. Avec une puissance de chauffage de 400 W et une consommation en azote liquide d'environ 5 litres/heure, nous avons pu obtenir, sans isolation thermique, une vitesse de rotation de 1100 t/s dans une enceinte portée à -50°C. La température est rendue variable par un échauffement contrôlé du courant gazeux.

Les résultats ainsi obtenus, concernant un échantillon de polybutadiène, seront discutés au chapitre VI.

De plus basses températures pourraient être atteintes en isolant thermiquement les tuyaux de raccordement ainsi que l'enceinte contenant la sonde de résonance et la turbine ; pour des températures plus élevées que l'ambiante on serait limité par la résistance mécanique du rotor.

IV-2- SPECTROGRAPHE R.M.N.

Le champ directeur H_o est produit par un électroaimant Varian alimenté par une source stabilisée ; son inhomogénéité, pour un champ de 10 KG., est de l'ordre de 20 mG/cm^3. Il faut noter que la rotation de l'échantillon supprime aussi l'inhomogénéité du champ mais uniquement dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation, l'inhomogénéité axiale est par contre conservée.

Afin de réduire l'effet de cette dernière, l'échantillon doit être choisi de forme plate, ce qui améliore, de plus, la stabilité, en rotation. L'obtention d'un champ radiofréquence homogène dans le volume de l'échantillon nécessite, par con-

tre, une forme plutôt allongée pour la bobine radiofréquence entourant le porte-échantillon. Ces conditions ne sont pas compatibles et le compromis choisi entraîne un coefficient de remplissage relativement faible.

Pour la détection de résonance nous avons réalisé un montage autodyne qui fournit directement le signal d'absorption. Dans ce type de détection, la bobine de résonnance fait partie d'un oscillateur réglé au voisinage de sa limite d'accrochage ; ainsi toute variation du coefficient de surtension Q se traduit par une forte variation du niveau d'oscillation. En particulier, au passage sur la fréquence de résonance nucléaire, il y aura absorption d'une certaine quantité d'énergie du fait du couplage des noyaux avec le champ radiofréquence régnant dans la bobine, d'où une diminution du niveau d'oscillation.

La caractéristique principale d'un détecteur de ce type est de n'être sensible qu'au signal d'absorption et non à la dispersion : en effet, au passage par la résonance, toute variation de self induction liée à la dispersion ne sera pas détectée, puisque l'oscillateur reste accordé sur l'unique circuit oscillant.

Le signal de résonance, de même que la résolution des structures des déplacements chimiques, croît avec la fréquence ; on a donc tout intérêt à augmenter la fréquence de travail F_o , le champ H_o de l'électroaimant imposant la limite supérieure de F_o .

Nous avons principalement fonctionné à une fréquence de 37 MHz, ce qui correspond à un champ de résonance voisin de 8700 Gauss pour les protons et de 9230 Gauss pour les noyaux du fluor.

Pour des signaux de forte amplitude, on peut visualiser directement la raie d'absorption sur un oscilloscope au moyen d'une modulation du champ directeur. Pour les raies larges et de faible amplitude des solides, on utilise la détection synchrone : le champ directeur est balayé lentement autour de la résonance alors qu'une faible modulation sinusoïdale basse fréquence permet d'obtenir en chaque point de la courbe d'absorption un signal proportionnel à sa pente. Une détection synchrone à la fréquence de modulation fournit alors la dérivée de la raie d'absorption.

La figure IV-7 représente une vue d'ensemble de l'appareillage ; les schémas électroniques étant présentés à l'annexe III.

IV-2-2- Etalonnage du balayage en champ.

La précision des mesures des largeurs de raies et des déplacements chimiques dépend surtout de la précision de l'étalonnage du balayage lent du champ H_o.

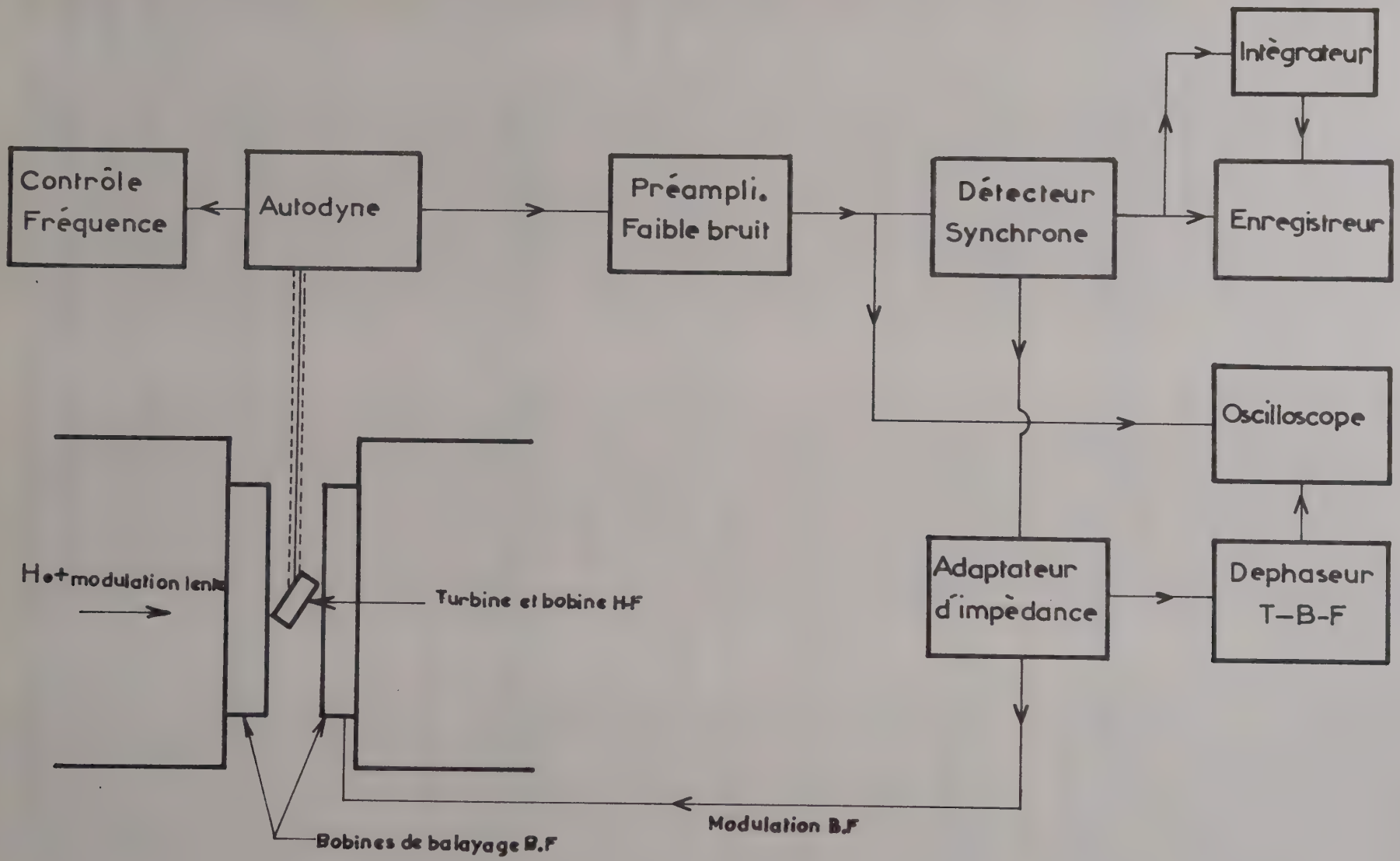


fig. IV-7. Schéma synoptique du spectrographe R.M.N.

Cet étalonnage est réalisé de la façon suivante : l'onde radiofréquence ω_o, produite par l'autodyne, est modulée en amplitude grâce à un signal Ω injecté dans le circuit de l'oscillateur.
Le spectre de résonance est alors composé d'une raie centrale à ω_o entourée des raies latérales à $\omega_o \pm \Omega$ (fig. IV-8).

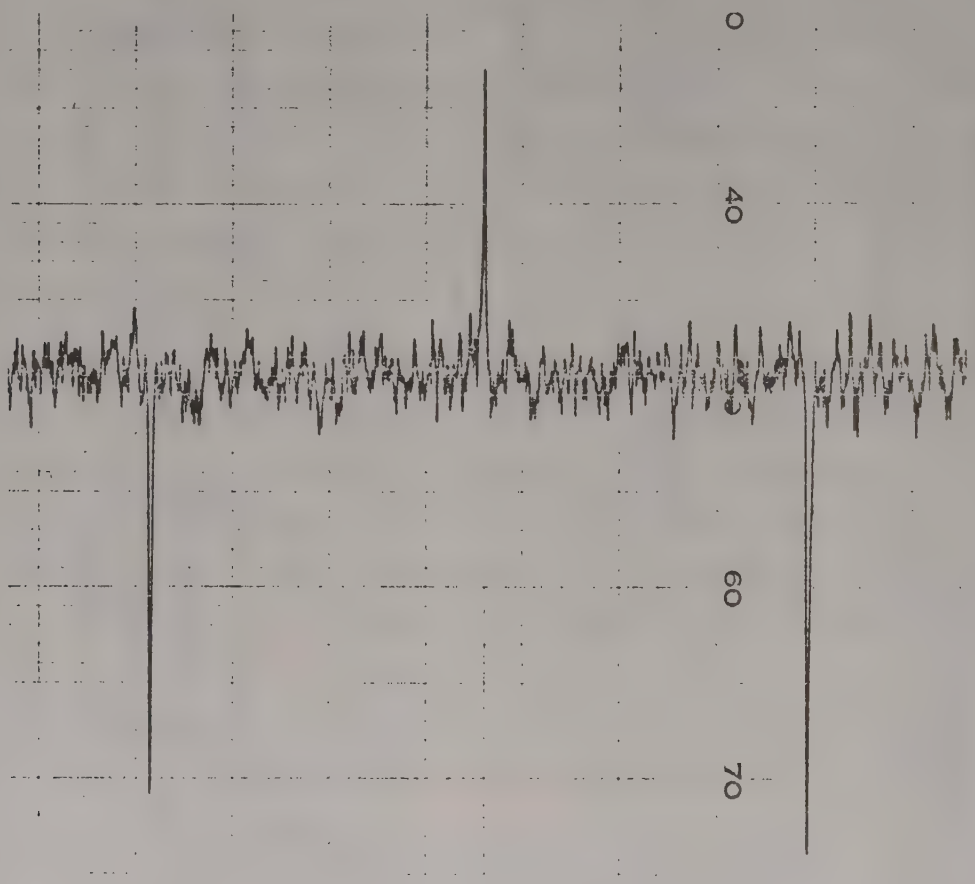


fig. IV-8. Spectre obtenu par modulation du champ radiofréquence H_1. La distance entre les raies latérales permet d'étalonner le balayage du champ directeur H_o.

Une simple mesure de Ω permet donc de déterminer, avec précision, l'amplitude du balayage de champ H_o ; on peut de même s'assurer, par cette méthode, de la linéarité du balayage.

- CHAPITRE V -

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DU PROTON ET DU FLUOR DANS LES POLYMERES.

A la température ambiante, la raie de résonance des polymères et plus particulièrement des élastomères se trouve être fortement rétrécie par d'importants mouvements internes de caractère quasi isotrope que sont les réorientations des segments de chaîne macromoléculaire. Ce rétrécissement est cependant insuffisant pour révéler la structure du spectre de résonance.

L'effet de rétrécissement supplémentaire, obtenu par rotation de l'échantillon, permet la mise en évidence des déplacements chimiques des différents groupes de la chaîne ; son étude fera l'objet de ce chapitre. Les largeurs de raie limites obtenues en rotation seront discutées au chapitre suivant.

V - 1- TRANSITION VITREUSE DANS LES POLYMERES.

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques des polymères solides sont fortement influencées par le mouvement des groupes d'atomes et des segments de la chaîne macromoléculaire.

Dans les polymères, on observe généralement, à une température déterminée bien au dessous de la température de fusion, des variations très rapides de nombreuses caractéristiques telles le volume spécifique, le coefficient de dilatation thermique, la chaleur spécifique[44] ; c'est une transition dite vitreuse, caractérisée par sa température T_g. Au dessous de cette température, le polymère est dur et cassant, tandis qu'il manifeste au dessus de cette température de transition, des propriétés élastiques voisines de celle du caoutchouc naturel.

Cette transition est essentiellement un phénomène cinétique lié à des modifications des degrès de liberté du mouvement des chaînes du polymère. Aux basses températures les macromolécules se trouvent figées les unes auprès des autres ; les seules libertés de mouvement correspondent aux oscillations ou aux réorientations des groupes d'atomes, tel le groupe CH_3, autour de leurs positions moyennes d'équilibre.

Au voisinage de la température de transition T_g, les macromolécules subissent des déformations locales par suite du mouvement de réorientation des segments de chaîne autour des liaisons covalentes[45,46]. Au dessus de T_g, les possibilités de repliement et d'extension des macromolécules permettent la manifestation des phénomènes d'élasticité rencontrés dans les polymères amorphes. Si la température continue à croître, les macromolécules acquièrent enfin la possibilité de se déplacer les unes par rapport aux autres et l'on peut observer le passage de l'état solide à l'état fluide.

La transition vitreuse, liée à des mouvements de segments de chaîne, peut-être mise en évidence par l'étude, en fonction de la température, des variations de la largeur de raie ou du second moment de la raie R.M.N. des polymères[47,48].

V-1-2- Cas des élastomères.

Les élastomères, qui constituent l'objet principal de notre étude, ont des températures de transition inférieures à -40°C.
A la température ambiante, par la présence du mouvement segmental, la raie R.M.N. des élastomères est partiellement rétrécie ; la largeur résiduelle provenant, principalement, des couplages intermoléculaires.
Nous avons étudié, à température ambiante, l'effet de la rotation rapide de l'échantillon sur la raie R.M.N. de plusieurs élastomères synthétiques. On peut obtenir, dans des cas favorables, un important rétrécissement de raie mettant en évidence les déplacements chimiques des groupes constituants.

Polymère	T_g (°C)
Polybutadiène	-88
Caoutchouc naturel	-73
Polyisoprène	-50
Polyisobutylène	-70
Néoprène	-50

Tableau V-1. Températures de transition vitreuse de quelques élastomères.

L'étude concerne la R.M.N. des protons dans plusieurs élastomères fournis par l'Institut Français du Caoutchouc, et la R.M.N. des fluors, dans des copolymères mis à notre disposition par l'Ugine-Kuhlmann.

V-2- ETUDE DU POLYISOPRENE.

V-2-1- Structure macromoléculaire.

Le caoutchouc naturel dont la composition correspond à la formule brute $(C_5 H_8)_n$ peut être considéré [49] comme un polymère de l'isoprène (fig.V-1). L'étude aux rayons X des structures fibreuses du caoutchouc naturel, obtenues par étirement, montre que les monomères, dans leur presque totalité, sont liés homopolairement en position 1-4cis (fig. V-1).

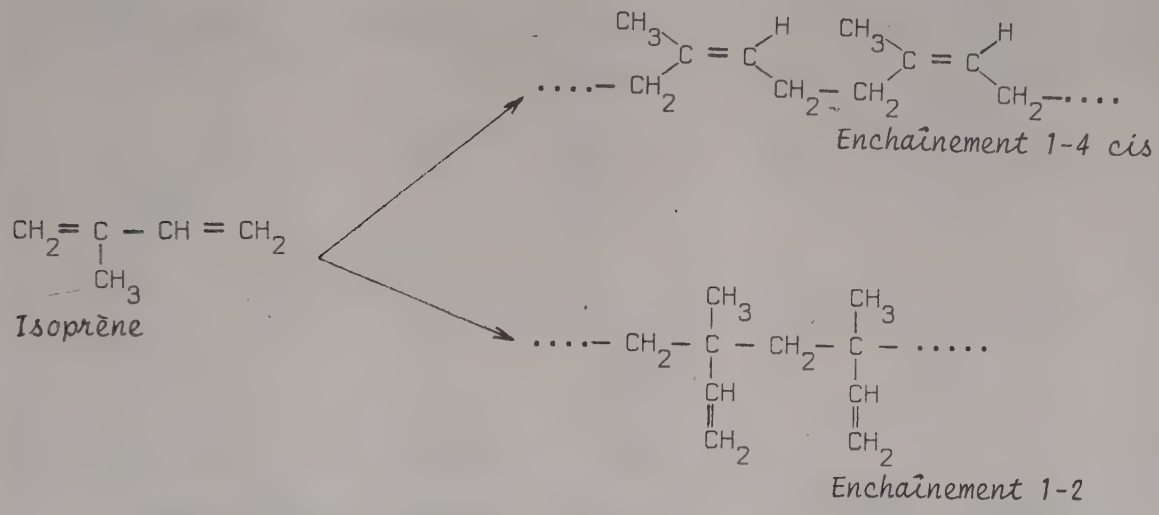


Fig. V-1. Différents enchaînements de motifs isoprèniques. La configuration 1-4 cis est celle du caoutchouc naturel ; l'enchaînement 1-2 est rencontré dans le polyisoprène.

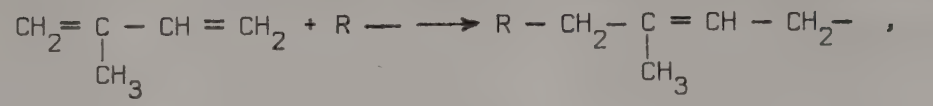
Le polyisoprène est un produit de synthèse très voisin du caoutchouc naturel. La configuration des chaînes de ce polymère dépend, cependant, des conditions de polymèrisation et en particulier de la nature des catalyseurs utilisés. Très souvent, l'enchaînement des motifs monomères s'effectue en 1-4, comme dans le caoutchouc mais les dispositions cis ou trans sont présentes en proportions diverses. De plus, la polymérisation peut se produire par la rupture d'une seule double liaison conduisant à des segments latéraux dans la chaîne (enchaînement 1-2) (fig. V-1).

Par un choix convenable de catalyseur, on peut arriver à obtenir une chaîne stéréorégulière de polyisoprène à configuration presque exclusivement cis 1-4, de propriétés très voisines de celles du caoutchouc naturel.

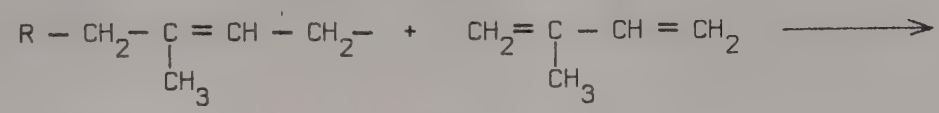
L'échantillon étudié (IR 305) est un exemple de ce type contenant 97% d'enchaînements en 1-4 cis et seulement 3% en 1-2.

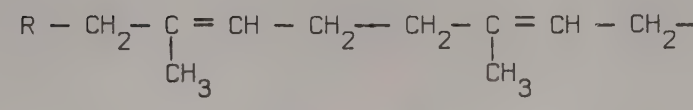
V-2-2- Polymérisation radicalaire.

La polymérisation peut être amorcée en présence d'un radical libre R — suivant la réaction ci-dessous :

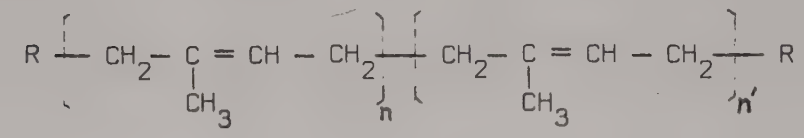


la valence libre du radical est transférée sur le monomère. La chaîne macromoléculaire va se développer à partir de ce monoradical :





Ce processus de croissance peut être stoppé de plusieurs façons, en particulier par le choc de deux macromolécules libres :



V-2-3- Etude en R.M.N. .

La figure V-2 représente les variations de la largeur de raie et du second moment de la raie des protons du polyisoprène en fonction de la température. Le second moment du réseau rigide peut être considéré comme dû aux contributions des différents groupes constituants. En attribuant aux longueurs de liaison C — H la valeur classique de 1,09A°, et en supposant des angles de liaison $\widehat{HCH}$ de 109°, on obtient pour le second moment du groupe méthyle la valeur de 21,3G^2. Pour les groupes CH_2 qui contiennent la moitié des protons, on peut adopter la valeur de 18,2 G^2 observée dans $CH_2Cl - CH_2Cl$ [50].

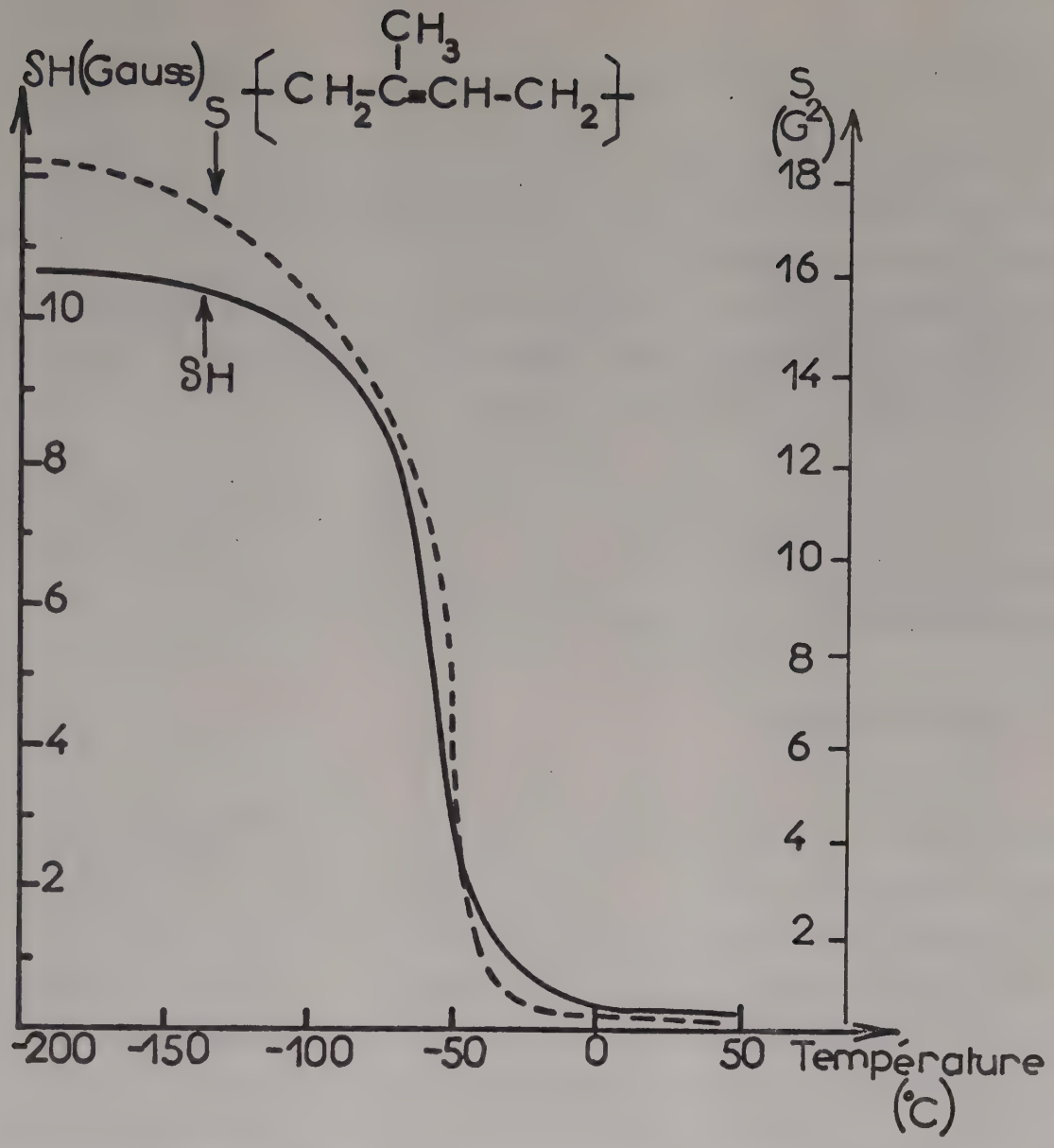


Fig. V-2. Second moment et largeur de raie des protons du polyisoprène en fonction de la température. Leur décroissance rapide caractérise la température de transition vitreuse T_g.

Le second moment de l'unité structurale, en négligeant les interactions entre groupes, s'obtient par :

$$S_u = \frac{4}{8} \times 18,2 + \frac{3}{8} \cdot 21,3 = 17,1G^2.$$

Pour le second moment total il faut tenir compte, des interactions entre les groupes, entre les unités voisins de la chaîne et entre les chaînes voisines. Le calcul de ces contributions nécessite la connaissance détaillée de la structure moléculaire ; il n'est possible que dans la phase cristalline. Dans les élastomères, qui se trouvent généralement en phase amorphe, on se contente d'ajouter au second moment de l'unité structurale un terme d'élargissement externe[47,51] de l'ordre de

4 à 6 G^2 obtenu par comparaison avec les valeurs du second moment des polymères voisins.

Cette évaluation conduit, pour le réseau rigide, à une valeur du second moment supérieure à celle trouvée à -200°C : les groupes méthyles devraient être déjà en mouvement à cette température.

La décroissance progressive du second moment en fonction de la température indique la rotation des différents groupes méthyle autour de leur axe de symétrie.

Avec tous les groupes CH_3 mobiles on obtient :

$$S = \frac{4}{8} \times 18{,}2 + \frac{1}{4} \times \frac{3}{8} \cdot 21{,}3 + \text{contribution externe évaluée à } 5G^2 \simeq 14G^2,$$

qui vérifie la valeur expérimentale avant la décroissance rapide. La transition observée au voisinage de -50°C est la transition vitreuse correspondant aux mouvements de segments de chaîne et à une forte diminution du second moment.

V-2-4- Etude en rotation.

En rotation, selon l'angle magique, le rétrécissement de la raie de résonance se manifeste à partir d'une fréquence de rotation de 400 t/s et atteint sa valeur limite au voisinage de 700 t/s ; au delà de cette vitesse les largeurs de raies du spectre restent indépendantes de la fréquence de rotation.

La figure V-3 représente le signal de résonance de l'échantillon statique, à la température ambiante, et celui de l'échantillon tournant à 1500 t/s. Dans le but d'identifier les raies composantes, nous avons mesuré le déplacement chimique de la raie fine du spectre par rapport à celle du benzène utilisé en référence externe (un tube scellé en araldite et contenant du benzène, est introduit au centre du porte échantillon). L'étalonnage du balayage en champ est contrôlé en observant le déplacement chimique des raies du toluène (fig. V-4).

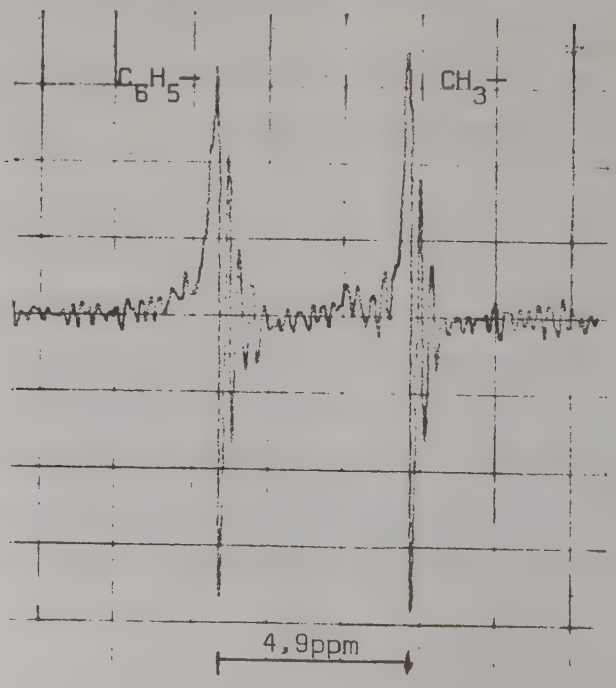
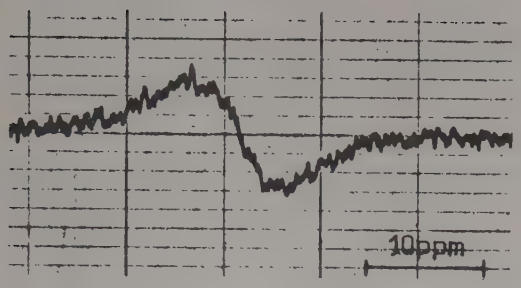
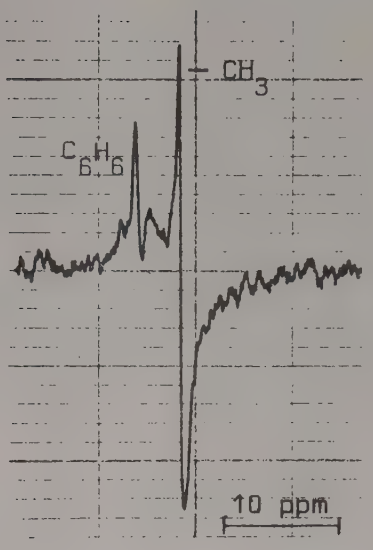


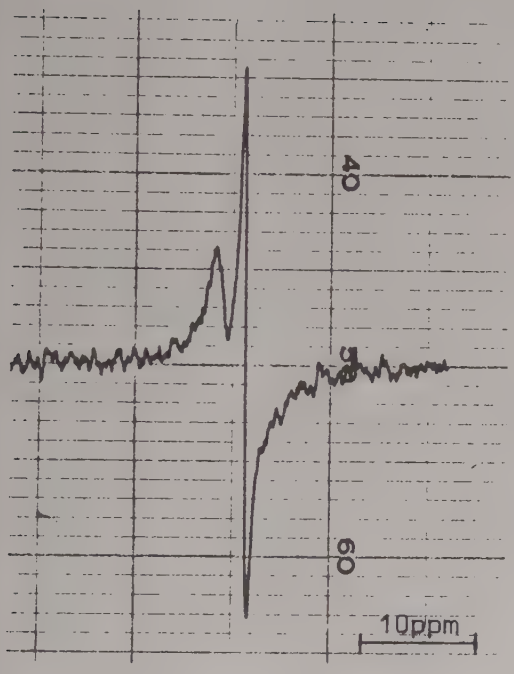
Fig. V-4. Spectre de résonance à 37 MHz du toluène obtenu par notre spectrographe. Le déplacement chimique entre les deux composantes permet un étalonnage précis du balayage en champ.



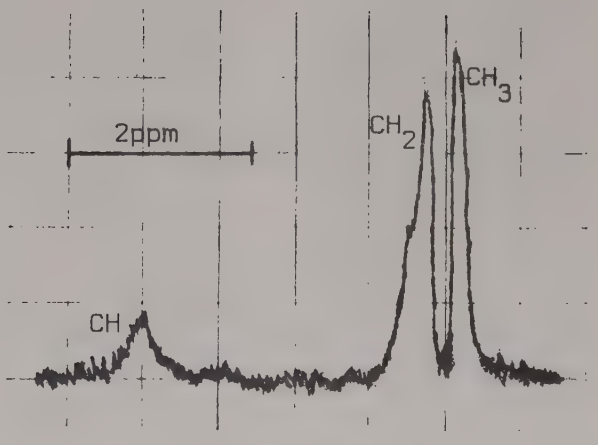
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. V-3. Signaux de résonance, à la température ambiante, des protons du Polyisoprène $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$: a) Dérivée du spectre d'absorption, à 37 MHz, de l'échantillon statique. La largeur à mi-hauteur de la raie est de 120 mG. b) signal de l'échantillon tournant à 1500t/s selon l'angle magique. La largeur à mi-hauteur de la composante fine est de 8mG. c) Spectre du polyisoprène, en rotation, en présence du benzène utilisé comme référence externe. d) Spectre, à 60 MHz, du polyisoprène en solution dans CCl_4, obtenu sur un spectrographe haute résolution (A 60).

Nos mesures fournissent un déplacement chimique de + 4,6 PPm de la raie fine par rapport au benzène ; cette raie peut être attribuée au groupe CH_3 de la chaîne. Nous avons par ailleurs, comparé le spectre du polyisoprène solide en rotation, obtenu dans nos expériences, et celui du polyisoprène dissous dans le tétrachlorure de carbone, obtenu par un spectrographe haute résolution (Varian A 60) (fig. V-3). Ce dernier montre que le déplacement chimique entre les groupes CH_3 et CH_2 n'est que de 0,3 PPm. Cette valeur est inférieure à la largeur limite des raies en rotation, c'est aussi la limite de la résolution instrumentale de notre spectrographe. De ce fait les raies CH_2 et CH_3 ne sont pas distinctes dans nos spectres ; la raie large observée en champ faible provient du groupe CH, elle est beaucoup moins rétrécie par la rotation.

Ce même échantillon est étudié, à la température ambiante, par un spectrographe R.M.N. 250 MHz à bobines supraconductrices (TSN 250 Thomson-CSF). Le spectre obtenu est comparable au nôtre, (fig V-5), avec une résolution néanmoins plus faible.

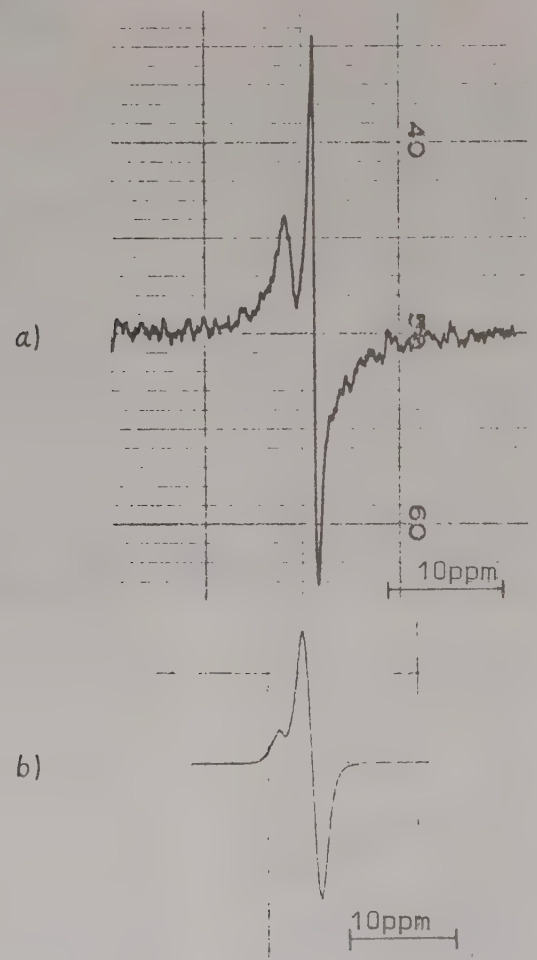


Fig. V-5. Dérivées de spectres d'absorption du polyisoprène à température ambiante : a) spectre obtenu, à 37 MHz (H_o : 8,7KG.), par la rotation de l'échantillon. b) spectre de l'échantillon statique obtenu sur un spectrographe R.M.N. à 250 MHz (H_o : 58,7KG).

V-3- POLYBUTADIENE .

V-3-1- Structure macromoléculaire.

Très proche de par ses propriétés du caoutchouc naturel, le polybutadiène est préparé par la polymérisation radicalaire de 1-3 butadiène, suivant les mêmes types de réactions que pour le polyisoprène. Suivant la nature des catalyseurs on peut aboutir à des enchaînements en cis ou trans en proportions diverses répartis au hasard dans la chaîne macromoléculaire [52] ; il peut de même se produire des polymérisations en 1-2 (fig. V-6).

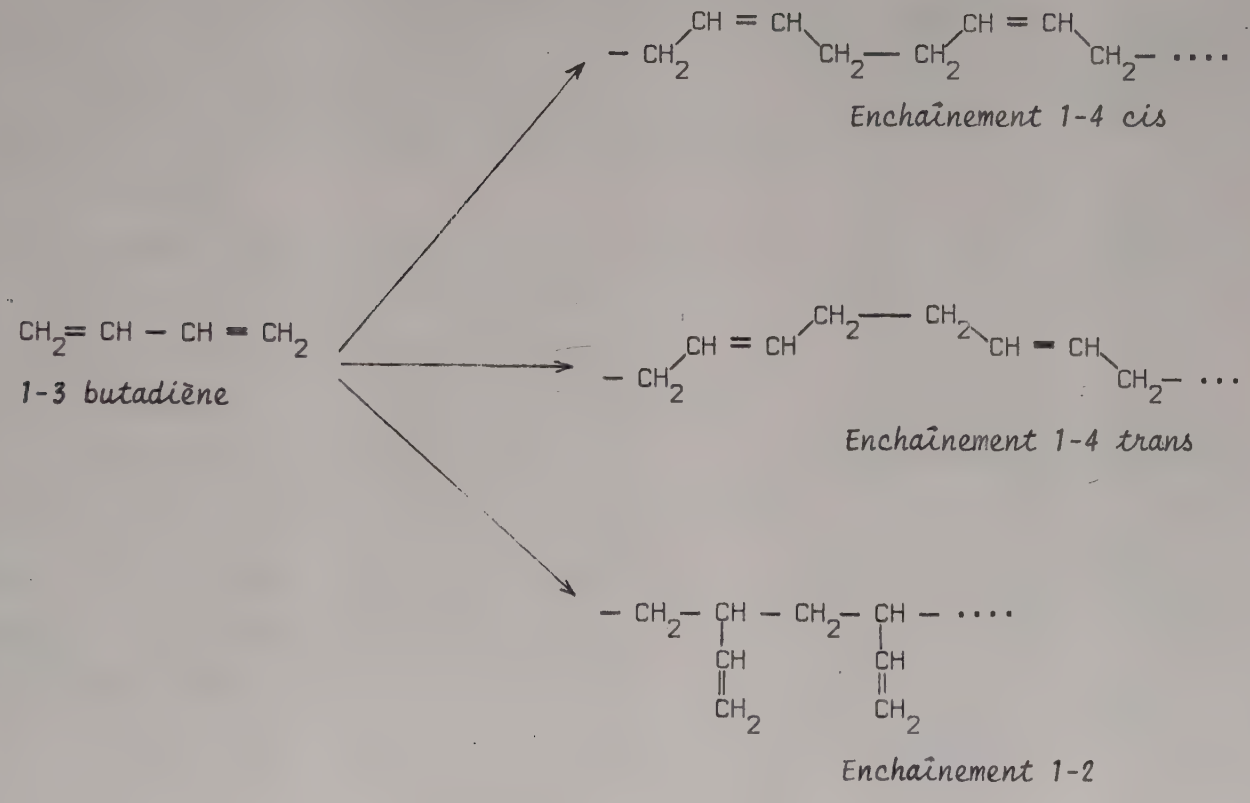


Fig. V-6. Différents enchaînements pouvant se produire dans la polymérisation du polybutadiène.

Dans l'échantillon utilisé (BR 1220 I.F.C.), environ 97% des enchaînements sont en structure 1-4 cis et 3% en 1-2.

V-3-2- Importance du mouvement segmental.

L'étude des variations de la largeur de raie en fonction de la température indique une seule transition au voisinage de la température de transition vitreuse T_g = -88°C (Fig. V-7.).

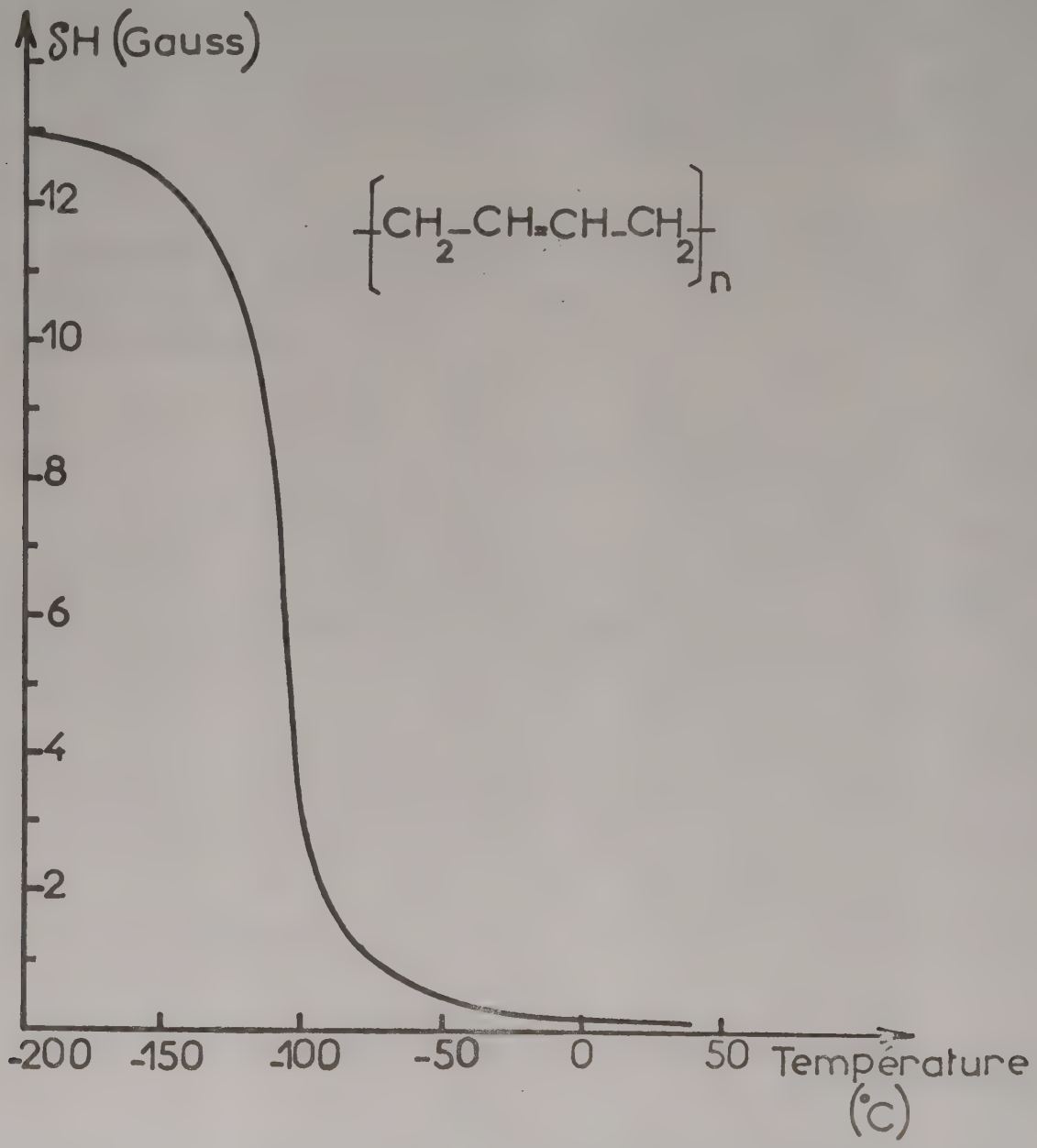
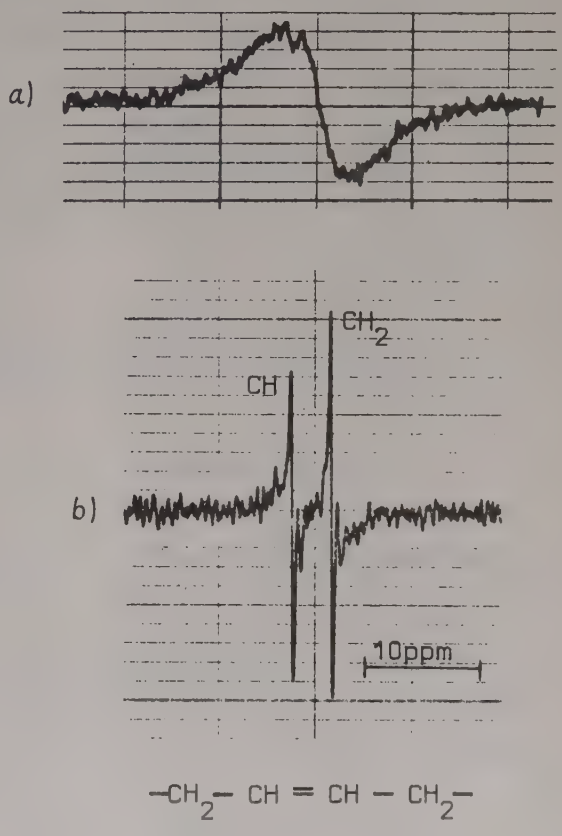


Fig. V-7. Variation de la largeur de raie d'absorption en fonction de la température dans le polybutadiène. La transition observée au voisinage de la température T_g, est liée au mouvement segmental.

Tous les protons étant directement reliés à la chaîne principale, le rétrécissement de raie ne peut provenir que des réorientations des segments de chaîne qui a lieu à la température T_g. Cette température de transition est cependant beaucoup Plus basse que celle du polyisoprène ; ceci indique une plus grande mobilité de la chaîne du polybutadiène.

V-3-3- Etude en rotation.

La figure V-8- représente les spectres statique et en rotation du polybutadiène, à la température ambiante.
La rotation rapide de l'échantillon permet de réduire fortement la largeur statique et de séparer les raies des groupes CH_2 et CH.
La finesse des raies obtenues confirme, en outre, l'importance du mouvement segmental dans le polybutadiène .
Le déplacement chimique entre les raies CH_2 et CH est trouvé égal à $\sigma = 3,3 \pm 0,3$ PPm (en prenant la moyenne sur plusieurs enregistrements). Compte tenu de la stabilité du spectrographe, cette valeur est en bon accord avec celle trouvée sur un spectrographe haute résolution pour une solution de polybutadiène dans CCl_4. Ce résultat justifie la mesure des déplacements chimiques par la mise en solution du polymère.



$-CH_2-\ CH = CH\ -\ CH_2-$

Fig. V-8. Signaux de résonance à 37 MHz du polybutadiène, à la température ambiante : a) spectre statique ; la modulation est deux fois plus importante qu'en b ; la largeur à mi-hauteur est de 95mG. b) spectre de l'échantillon tournant, à 1200t/s, suivant l'angle magique. La largeur des raies CH et CH_2 ainsi résolues est inférieure à 3mG.

V-4- COPOLYMERE BUTADIENE NITRILE ACRYLIQUE.

La copolymérisation du nitrile acrylique $CH_2 = \underset{\underset{CN}{|}}{CH}$ et du butadiène conduit à d'intéressants élastomères utilisés principalement dans la fabrication de tuyauteries résistant aux huiles et aux essences. Le taux d'acrylonitrile est déterminant pour les propriétés du copolymère : lorsqu'il augmente, la solubilité dans les solvants non polaires de même que l'élasticité du produit décroissent, la présence des motifs acryliques gênant la liberté du mouvement segmental.
L'échantillon utilisé contient environ 30% de nitrile acrylique.

A la température ambiante, la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption est de 290mG ; la largeur limite obtenue en rotation est de 75mG (fig. V-9) : les raies CH_2 et CH ne sont pas suffisamment rétrécies pour être distinctes. Il est toutefois possible de mesurer le déplacement chimique de la raie par rapport au benzène[53]. La valeur de σ trouvée voisine de + 6,3 ppm, peut provenir des groupes méthylène.

V-5. COPOLYMERES BUTADIENE- STYROLENE.

Les copolymères de styrolène $CH_2 = \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}$ et de butadiène ont donné des élastomères de synthèse particulièrement intéressant. Avec une forte proportion de styrolène on obtient des produits qui conservent une bonne flexibilité jusqu'à -70°C, tout en ayant un point de ramolissement élevé (120 à 180°C) et de très bonnes qualités d'isolant électrique[52].
Nous avons étudié deux types de ce copolymère de teneurs en styrolène différentes.

V-5-1- SBR 1500.

Il contient environ 23,5% de styrolène ; la chaîne macromoléculaire peut être représentée par un assemblage aléatoire des deux monomères :

$$- CH_2 - CH = CH - CH_2 - \cdots\cdots - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - \cdots\cdots$$

Les spectres statique et en rotation sont représentés fig. V-10. La rotation de l'échantillon permet d'obtenir un spectre résolu de trois raies correspondant successivement, dans le sens croissant du champ H_o, aux protons benzèniques $- C_6H_5$, aux groupes CH et CH_2 de la chaîne.

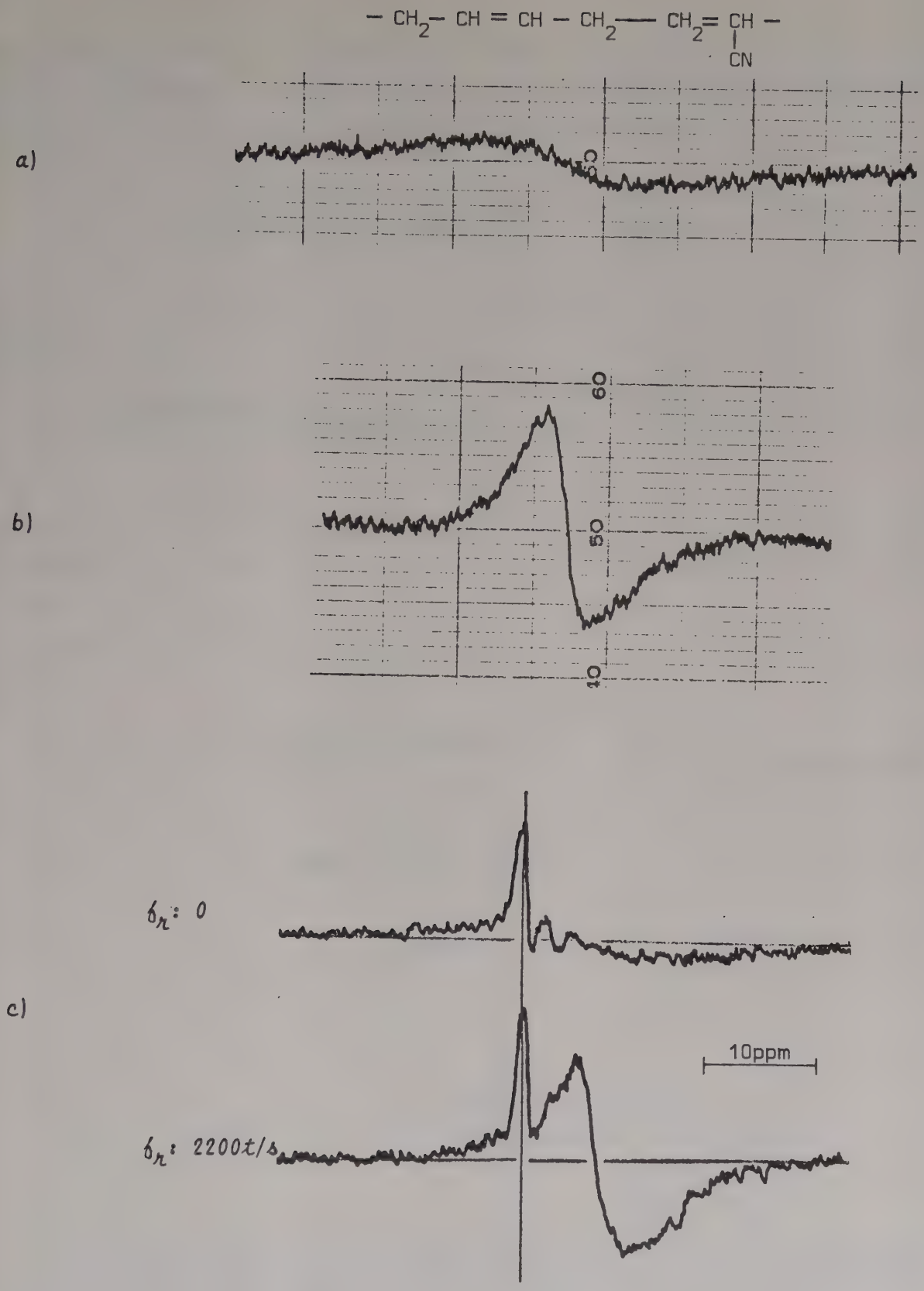
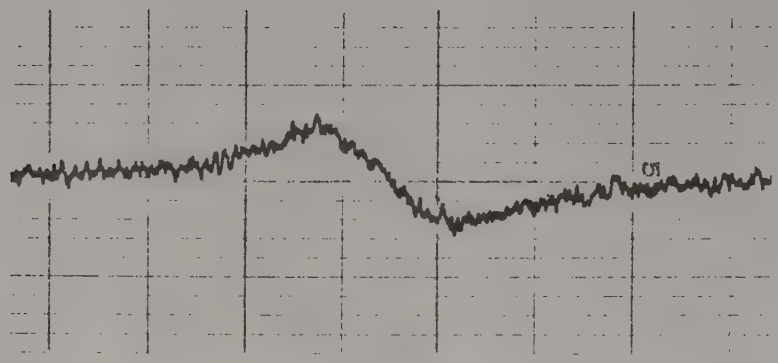


Fig. V-9. Spectres de résonance à 37 MHz d'un copolymère butadiène-nitrile acrylique (à 30% de nitrile acrylique). a) Spectre statique ; la largeur à mi-hauteur est de 290mG. b) Spectre de l'échantillon en rotation, à 2200 t/s, suivant l'angle magique. Au delà de 900 t/s la largeur de raie atteint une valeur limite de 75 mG. indépendante de la vitesse de rotation. c) Spectres statique et en rotation en présence du benzène.

$$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-$$

a) $\delta_r : 0$



b) $\delta_r : 1500\,t/s$

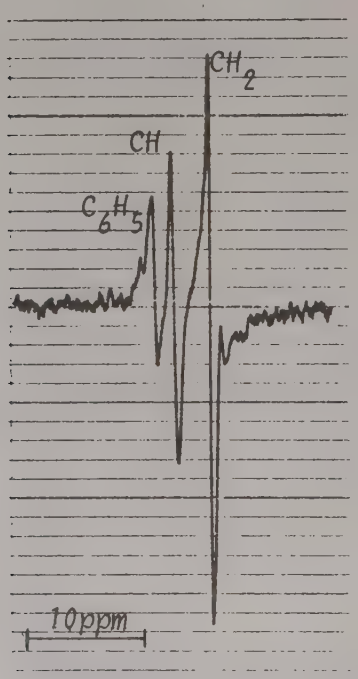


Fig. V-10. Signaux de résonance, à 37 MHz, d'un échantillon de SBR 1500 (copolymère butadiène-styrolène à 23,5% de styrolène). a) Spectre statique; la largeur de raie d'absorption est de 175 mG. b) Spectre de l'échantillon tournant à 1500 t/s. La largeur des raies CH et CH_2 est voisine de 6 mG. , celle de la raie du groupe C_6H_5 est de 10 mG.

Des mesures d'intensités relatives des raies on peut déduire la teneur en styrolène du copolymère. En appelant A_1 et A_3 les aires des raies d'absorption des groupes C_6H_5- et $-CH_2-$ on a, d'après la structure supposée :

$$n = \frac{\text{nombre de monomères de styrolène}}{\text{nombre total de monomères}} = \frac{4A_1}{2A_1+5A_3} \qquad (5\text{-}1)$$

En prenant la moyenne sur plusieurs enregistrements, nous avons obtenu : n ≃ 21%, en assez bon accord avec la valeur de l'I.F.C., obtenue par analyse chimique.

V-5-2- SS 260 (copolymère butadiène-styrolène à 63% de styrolène).

La présence d'un nombre important de motifs benzéniques dans ce copolymère ralentit considérablement le mouvement segmental. Les largeurs de raies de l'échantillon en rotation sont, de ce fait, plus importantes que dans le cas précédent (fig. V-11).

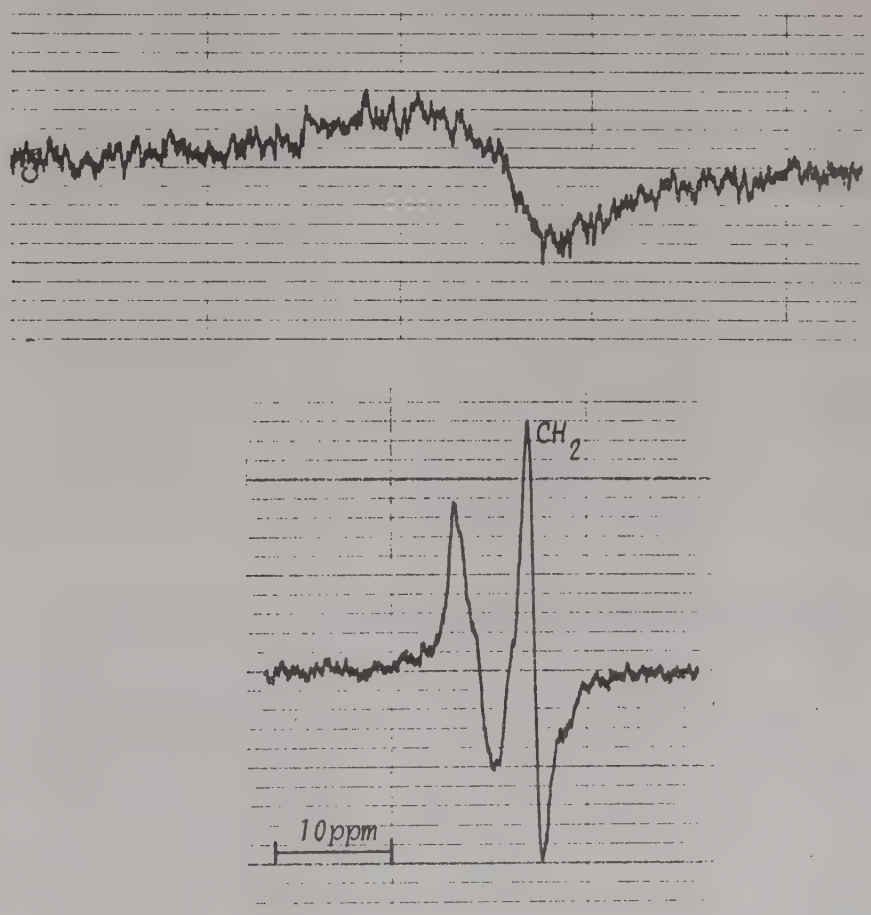


Fig. V-11. Spectres de résonance d'un échantillon de SS 260 (copolymère butadiène-styrolène à 63% de styrolène). a) spectre statique ; la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption est de 200mG. b) spectre en rotation à 1700 t/s, selon l'angle magique. La largeur de raie limite du groupe CH_2 est de 22mG.

On distingue néanmoins la raie des $-CH_2-$ (à droite) et celle de l'ensemble des groupes C_6H_5 et CH non résolu.
En mesurant A_1 et A_2, les aires des raies d'absorption, on peut évaluer la teneur en styrolène par :

$$n = \frac{2A_1 - A_2}{A_1 + A_2} \qquad (5\text{-}2)$$

Le pourcentage de styrolène ainsi calculé est de 52%, valeur bien inférieure à celle de l'I. F. C. Cet écart peut s'expliquer par le fait que la détermination des aires A_1 et A_2 comporte une part d'arbitraire par suite du recouvrement partiel des deux raies.

V-6. POLYMERES FLUORES.

Les déplacements chimiques des fluors étant plus importants que ceux des protons, l'étude des polymères fluorés a l'avantage de présenter des spectres mieux résolus.
Pour l'étude en haute résolution, ils présentent cependant l'inconvénient d'être insolubles ou peu solubles dans la plupart des solvants utilisés en spectromètrie. De plus, même en solution, par suite du poids moléculaire élevé de ces polymères, les réorientations des segments de chaîne et le mouvement relatif des macromolécules sont souvent trop lents pour moyenner efficacement les interactions intra et inter moléculaires[54]. Les spectres de résonance sont,de ce fait, trop larges pour permettre l'analyse des déplacements chimiques.

La rotation rapide de l'échantillon permet,ici encore, de réduire ces interactions, et de révéler la structure du spectre de résonance.

V-6-1- Propriétés des polymères fluorés.

La présence des atomes de fluor confére à la chaîne macromoléculaire une grande rigidité qui, associée à la stabilité thermique de la liaison carbone-fluor, explique les points de fusion élevés rencontrés dans ces polymères.
L'exemple type est le téflon (polytétrafluoroéthylène $-CF_2-CF_2-$) dont la température de transition vitreuse atteint 327°C, alors que la décomposition commence vers 370°C [44].

Des élastomères conservant leurs propriétés jusqu'à 200°C ont été préparés par copolymérisation du fluorure de vinylidène $CF_2=CH_2$ et de l'hexafluoropropylène $CF_2=CF-CF_3$(Viton). Les échantillons que nous avons étudiés sont de ce type

de copolymères, à différentes teneurs en C_3F_6 (Tableau V-3), obtenus par polycondensation en phase gazeuse.

Dans ces copolymères, qualifiés de statistiques, les molécules monomères, indépendamment de leur nature s'unissent les unes aux autres dans un ordre aléatoire. De plus, l'enchaînement des motifs monomères dans la chaîne peut s'effectuer soit dans le même sens (enchaînement dit "tête à queue"), soit en sens opposés (enchaînement "tête à tête") [55]. La mesure des déplacements chimiques en R.M.N. permet de déterminer l'importance relative de ces différents enchaînements. C'est ainsi que l'étude du fluorure de polyvinylidène[56] montre un signal à 400 Hz (par rapport à CF_3COOH) attribué à $-CH_2-CF_2-CH_2-CF_2-$ et un faible signal à 1100 Hz qui est dû à $-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2-$ (fig. V-12). Ceci montre qu'à peu près 8 à 10% des enchaînements sont en configuration "tête à tête".

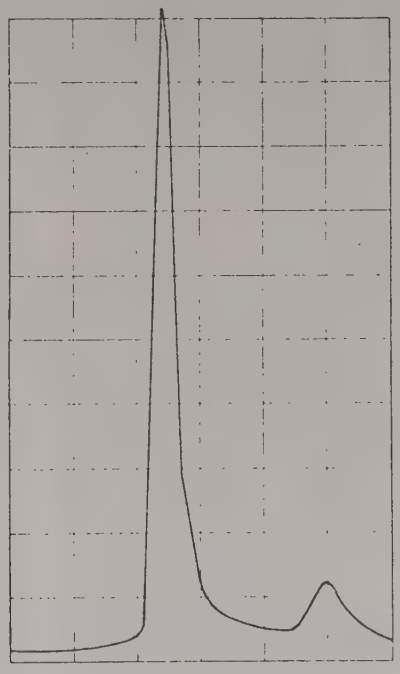


Fig. V-12. Spectre d'absorption à 30 MHz du fluorure de polyvinylidène en solution dans le diméthyleformamide, la solution étant préalablement chauffée afin d'améliorer la résolution. La raie intense de guauche provient de l'enchaînement normal en "tête à queue" des monomères ; la raie de droite caractérise un faible pourcentage d'enchaînement en "tête à tête" dans ce polymère.

V-6-2- Etude par rotation des copolymères C_3F_6, $C_2F_2H_2$.

Ces copolymères sont insolubles dans la plupart des solvants utilisés en R.M.N. Dans l'acétate d'éthyle, après une phase de gonflement, ils donnent naissance à une solution visqueuse dont le spectre de résonance est trop large pour permettre une détermanation structurale. (Fig. V-13). Un important rétrécissement est obtenu

$$(- CH_2 - CF_2 -) , (- CF_2 - \underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}} -)$$

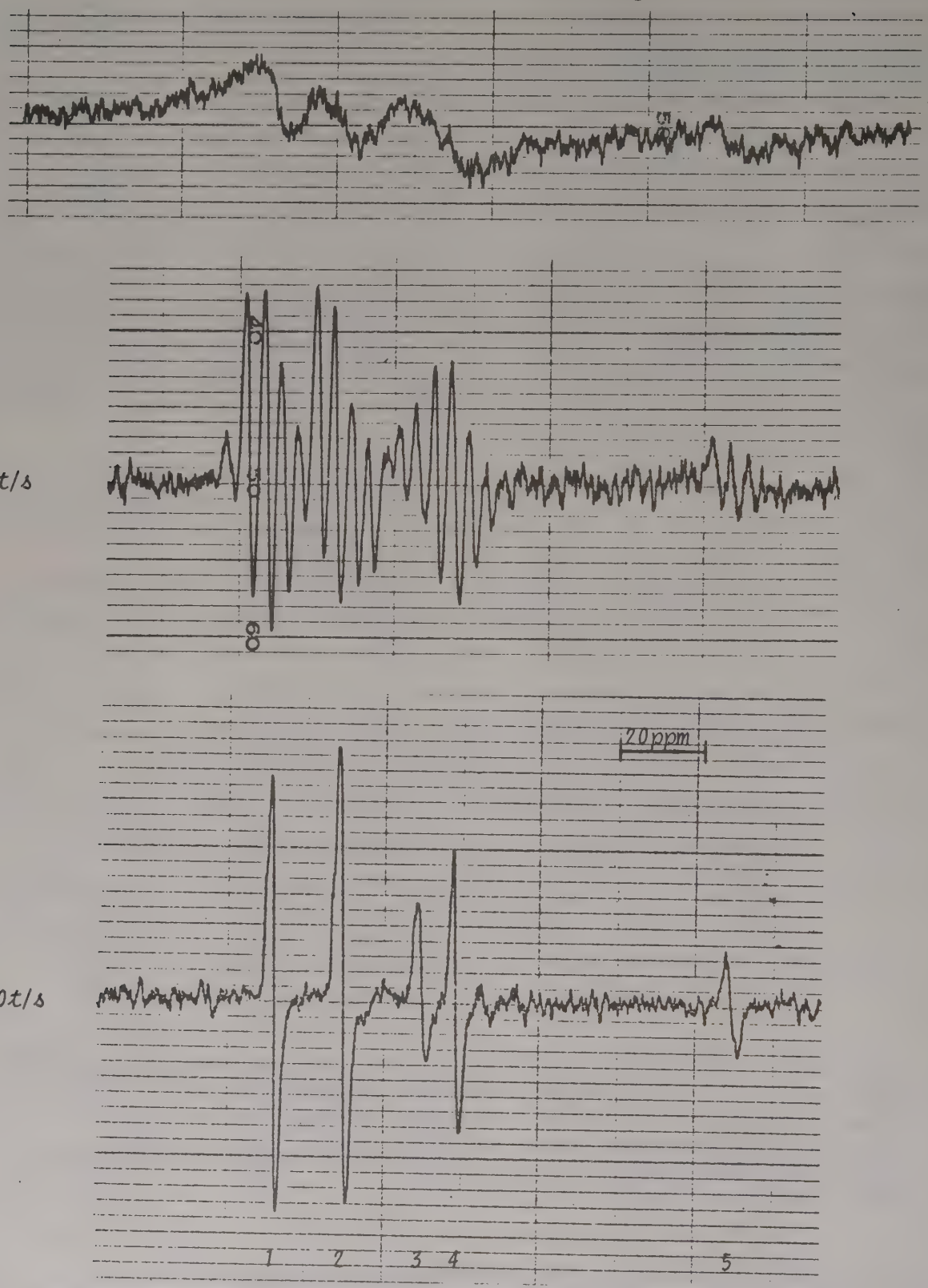


Fig. V-13. Dérivées des spectres d'absorption à 37 MHz, du fluor dans le Viton A35 (copolymère du fluorure de vinylidène et de l'hexafluoropropylène).
a) Spectre statique. b) Spectre de l'échantillon en rotation à 170 t/s; les raies spectrales sont rétrécies mais les raies satellites empêchent la détermination des déplacements chimiques. c) Echantillon tournant à 2200 t/s ; les satellites de rotation ne sont plus visibles. La largeur de raie résiduelle est voisine de 25 mG.

en rotation permettant la résolution du spectre.
Lorsque les raies satellites dûes à la rotation sont suffisamment éloignées, pour des vitesses supérieures à 1500 t/s, on observe un spectre résolu de cinq raies (Fig. V-13). Pour les mesures de déplacements chimiques des raies, nous avons utilisé le pentafluorobenzène en référence externe (Fig. V-15); il permet, de même, de contrôler l'étalonnage du balayage en champ (fig. V-14).

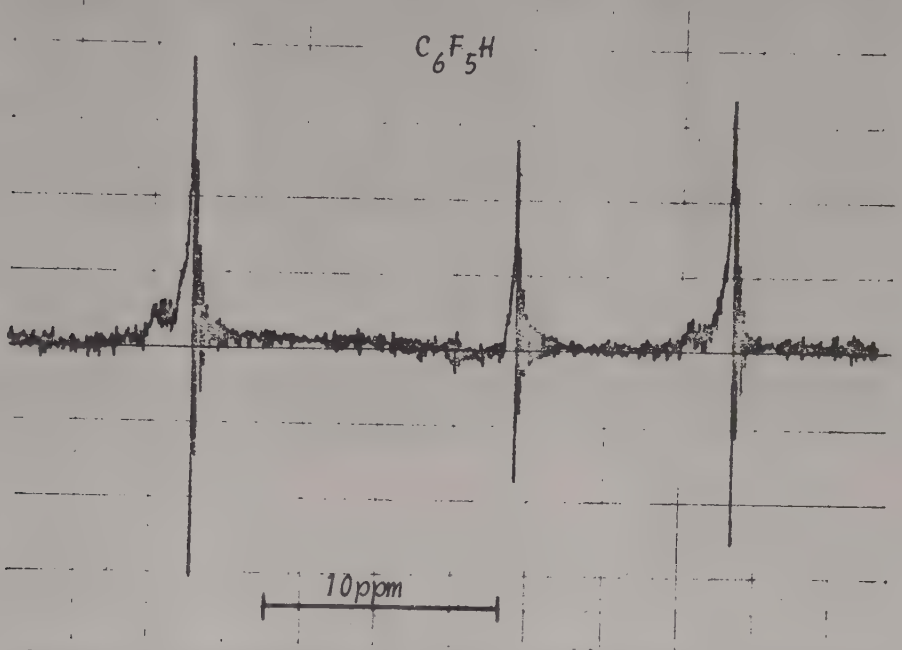


Fig. V-14. Spectre de référence du pentafluorobenzène à 37 MHz. Les déplacements des raies par rapport à celle de $CFCl_3$, sont respectivement de 138,9 ppm (ortho), 153,5 ppm (para), et 162,1 ppm (méta) [57].

Les valeurs de déplacements chimiques, (Tableau V-2), sont données par rapport à $CFCl_3$ qui est couramment utilisé, en tant que produit de référence, en spectroscopie haute résolution du fluor.

V-6-3- Etude des enchaînements des monomères.

Pour l'identification des raies spectrales, nous avons comparé nos valeurs de déplacements chimiques à celles de molécules voisines données dans la littérature [58,59]. Le tableau V-2 résume les résultats de cette étude.
D'après ce tableau et compte tenu de la limite de sensibilité du spectrographe, on peut conclure :

- d'une part, presque tous les enchaînements du fluorure de vinylidène se font en "tête à queue" ; en effet, nous n'avons pas observé de raie du type :
  $-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2-$.

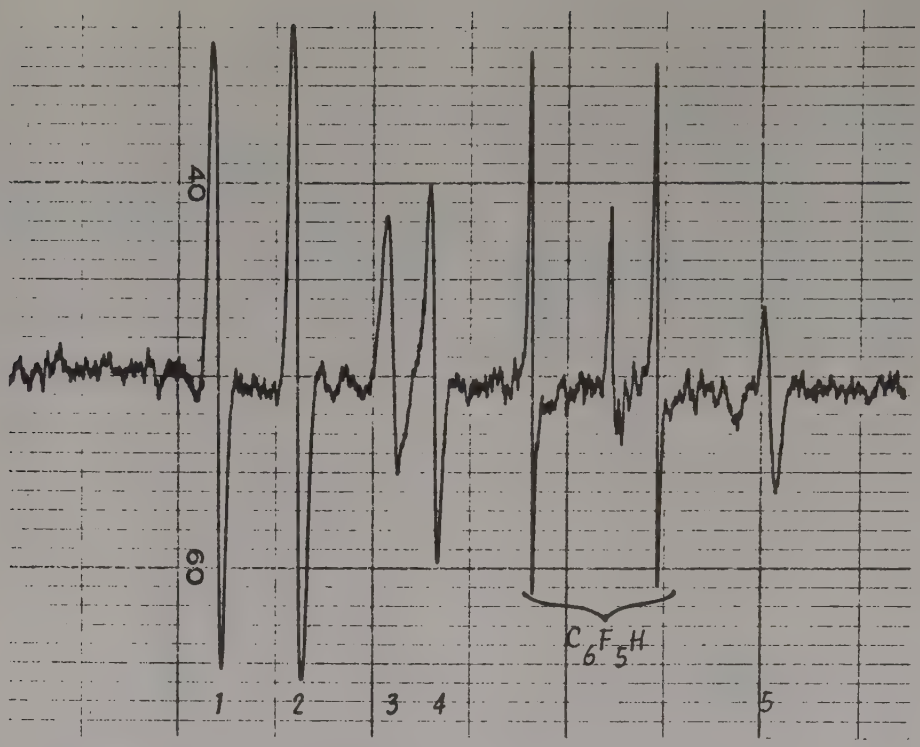


Fig. V-15. Spectre R.M.N. du fluor dans le viton A35, en présence du pentafluorobenzène en référence externe; la fréquence de rotation est de 2200t/s.

Raies	σ en ppm par rapport à $CFCl_3$	Groupe correspondant
1	78,1	$-CF_2-\underline{CF}(CF_3)-CH_2-$
2	94,3	$-CH_2-\underline{CF_2}-CH_2-$
3	114,8	$-CH_2-\underline{CF_2}-CF_2-CF(CF_3)-$
4	122	$-CH_2-CF_2-\underline{CF_2}-CF(CF_3)-$
5	188,2	$-CF_2-\underline{CF}(CF_3)-CH_2-$

Tableau V-2. Identification des raies de résonance des copolymères de fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène(fig.V-15). La structure de la chaîne est représentée ci-dessous:

$$-CH_2-\overset{2}{CF_2}-CH_2-\overset{3}{CF_2}-\overset{4}{CF_2}-\overset{5}{CF}(\overset{1}{CF_3})-CH_2-CF_2-$$

— d'autre part, dans la chaîne du copolymère, deux monomères de hexafluoropropylène ne peuvent pas voisiner.

La structure la plus probable du copolymère est par conséquent de la forme :

$$-CH_2-CF_2-CH_2-CF_2-\cdots\cdots-CH_2-CF_2-CF_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CF}-CH_2-CF_2-\cdots\cdots$$

Les mesures d'intensités relatives des raies confirment la structure proposée : en effet, les aires de raies d'absorption 1, 4, 5 se trouvent, pour tous les échantillons étudiés, dans le rapport 3, 2, 1 ; elles appartiennent sonc au monomères $-CF_2CF(CF_3)-$. Par ailleurs, le rapport d'intensités A_3/A_2 croît avec le pourcentage de C_3F_6. Ce rapport dans le cas de la structure proposée s'écrit :

$$\frac{A_3}{A_2} = \frac{n}{1-2n} \qquad (5\text{-}3)$$

n étant la teneur en C_3F_6. La figure (V-16) représente la courbe de variation théorique de ce rapport, ainsi que les points expérimentaux obtenus pour les sept copolymères.

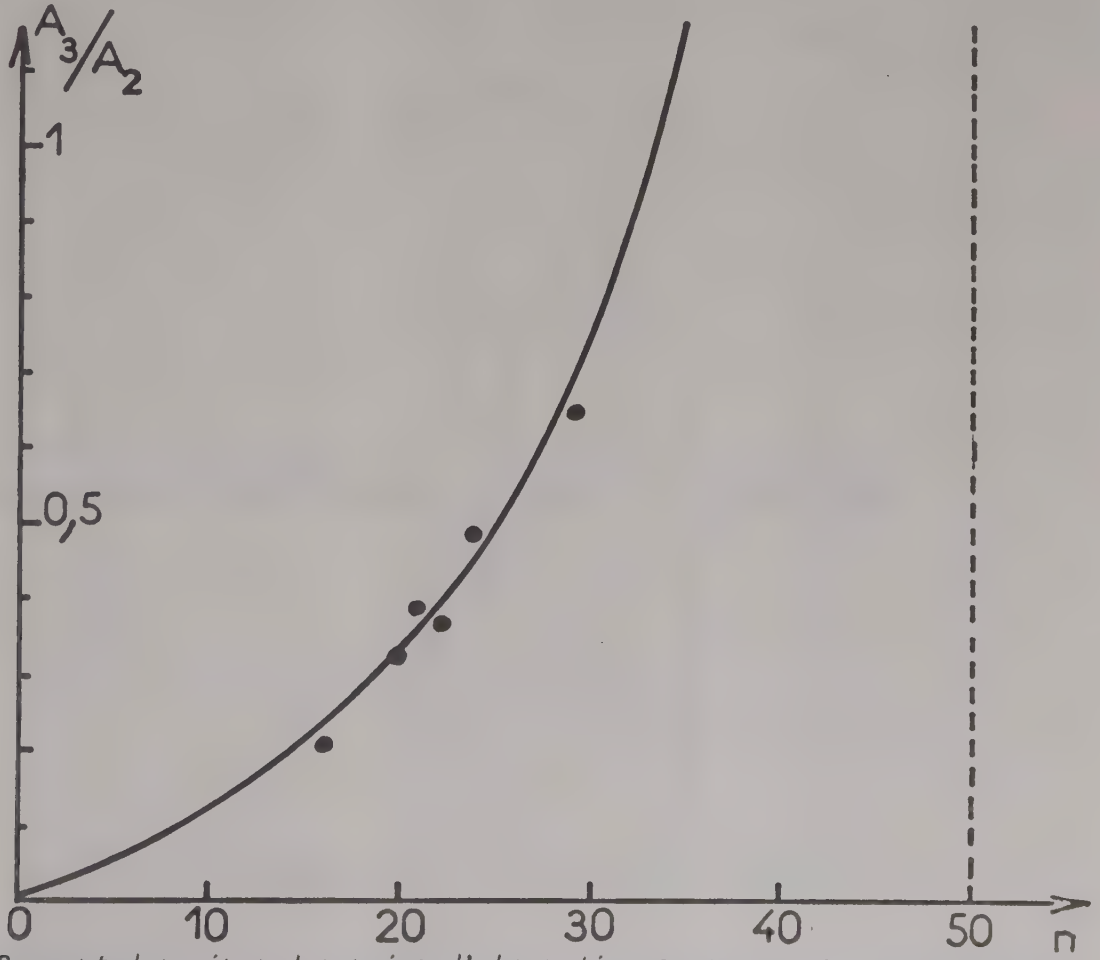


Fig. V-16. Rapport des aires des raies d'absorption 3 et 2 en fonction du pourcentage de monomères C_3F_6. La courbe théorique est déduite de la structure proposée ; les points expérimentaux proviennent des mesures effectuées sur sept copolymères.

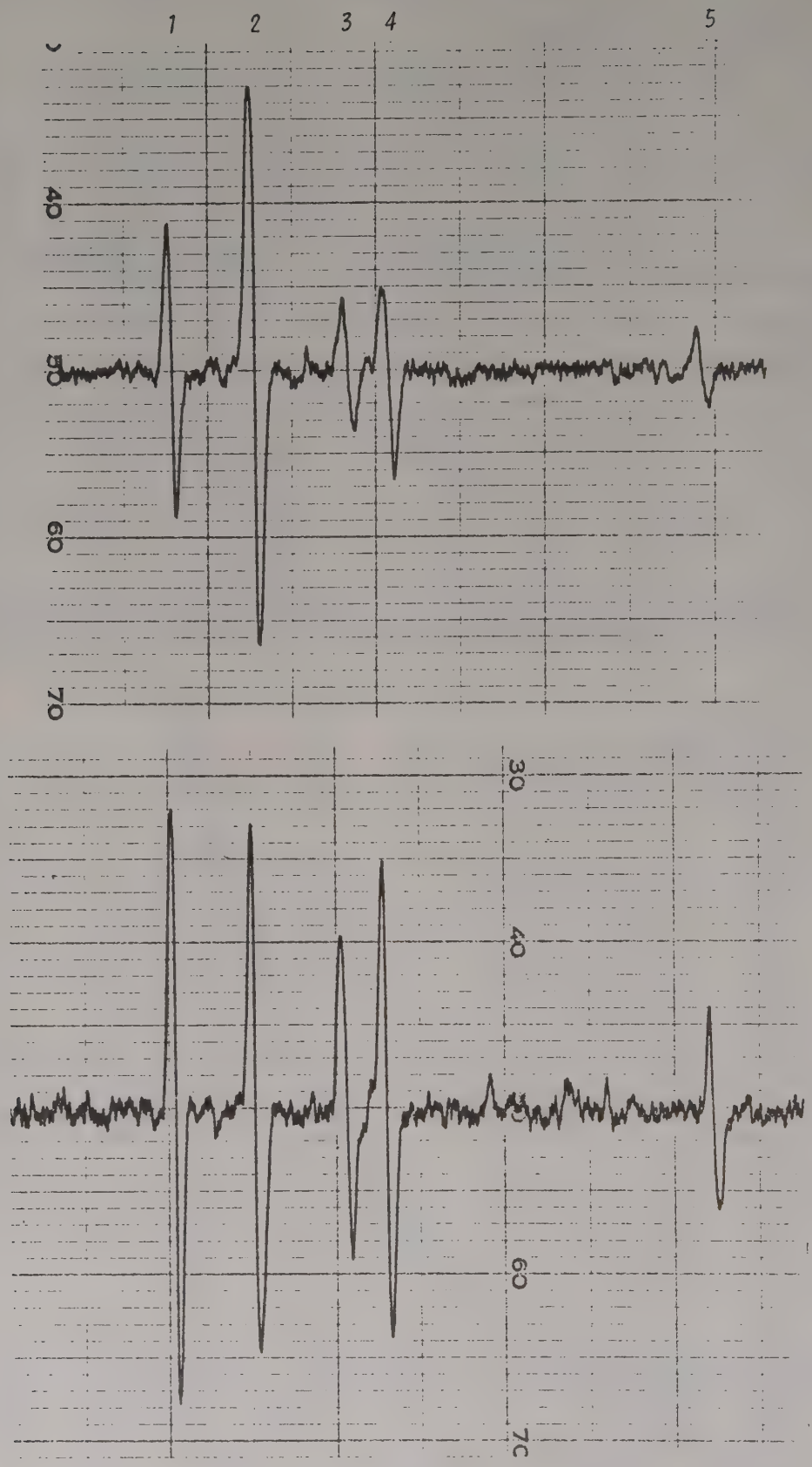


Fig. V-17. Spectres comparés des échantillons I et III. Les pourcentages de monomères C_3F_6 mesurés dans ces échantillons sont respectivement de 16% et de 29%.

V-6-4- Teneur en C_3F_6 des copolymères.

Une des caractéristiques importantes de ces copolymères est le pourcentage des monomères C_3F_6 dans la chaîne macromoléculaire. Il peut être mesuré en comparant les aires de raies d'absorption correspondant aux deux types de monomères. En se reportant à la structure proposée pour la chaîne nous remarquons que la teneur en C_3F_6 peut être donnée par :

$$n = \frac{\text{nombre de monomères de } C_3F_6}{\text{nombre total de monomères}} = \frac{A_1}{A_1 + \frac{3}{2}(A_2 + A_3)} \qquad (5\text{-}4)$$

A_1, A_2 et A_3 représentant les aires des raies 1,2 et 3 données dans le tableau V-2. La figure V-17. représente uniquement les spectres obtenus pour les échantillons I et III de teneur en C_3F_6 la plus faible et la plus élevée respectivement.
Le tableau V-3. indique les résultats obtenus pour les sept copolymères étudiés, de teneurs différentes en C_3F_6.

Echantillon	Teneur en C_3F_6	
	Obtenue par R.M.N. dans nos expériences	Obtenue par dosage chimique (U.K.)
n° I	16 %	17 %
n° V	20 %	19 %
Fluorel 2141	20 %	20 %
n° II	21 %	21 %
n° IV	22 %	22 %
Viton A35	24 %	23 %
n° III	29 %	27 %

Tableau V-3. Teneur en C_3F_6 des copolymères $(C_3F_6)_n$, $(C_2F_2H_2)_{1-n}$.

- CHAPITRE VI -

LARGEUR DE RAIE EN ROTATION
ET TEMPS DE CORRELATION DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES.

Les expériences de rétrécissement de raie des polymères ont permis de dégager les résultats suivants :

— Dans ces échantillons, où la largeur dipolaire est partiellement rétrécie en présence des mouvements moléculaires, il est possible d'obtenir, un rétrécissement supplémentaire de la raie, par la rotation macroscopique.

— La vitesse de rotation nécessaire doit être comparable, non pas à la largeur de raie en réseau rigide, mais bien à celle de la raie statique partiellement rétrécie ; l'existence des mouvements internes facilite, en quelque sorte, le rétrécissement ultérieur.

— A fréquence de rotation croissante, dans tous les cas étudiés, la largeur de la raie de résonance prend, après une décroissance rapide, une valeur limite indépendante de la fréquence de rotation, même si celle-ci dépasse de plusieurs fois la largeur statique.

De ce point de vue, la diversité des effets de la rotation, observée dans les polymères, provient du fait que pour certains, comme le polybutadiène, la largeur limite est suffisamment faible pour permettre la mise en évidence du déplacement chimique, alors que pour d'autres, comme le copolymère butadiène-nitrile acrylique, ce rétrécissement limite est insuffisant pour la résolution du spectre.

Avant d'aborder l'étude de l'origine de ces largeurs limites, nous allons examiner les différents facteurs limitant le rétrécissement dans une expérience d'échantillon tournant.

VI-1-1- Largeur instrumentale.

Nous avons déjà signalé que l'inhomogénéité du champ H_o voit sa partie radiale moyennée à zéro par la rotation de l'échantillon. La largeur résiduelle, duê uniquement au gradient axial, s'ajoute aux contributions instrumentales provenant d'une part des dérives en champ ou en fréquence du spectrographe, d'autre part des temps de réponse de l'autodyne et du détecteur.

Dans nos expériences, la largeur instrumentale globale, n'excède guère quelques milligauss, comme le confirme l'examen de spectres de raies très fines de liquides, en rotation, tels le toluène ou le pentafluorobenzène(Fig.V-4 et V-14)

VI-1-2- L'effet de la relaxation spin-réseau.

La relaxation spin-réseau, qui limite le temps de vie de spin dans un état donné, peut conduire à une largeur de raie de l'ordre de $1/T_1$. Dans les polymères, les mouvements de réorientation internes constituent un important mécanisme de relaxation. D'après la théorie générale de Bloembergen, Purcell et Pound[60], les composantes à ω_o et à $2\omega_o$ des mouvements internes sont capables de produire des transitions entre les états de spins nucléaires et de favoriser ainsi le transfert d'énergie entre les spins et le réseau.

La rotation macroscopique de l'échantillon n'a pas d'effet significatif sur ce type de mécanisme de ralaxation du fait que les fréquences de rotation atteintes sont beaucoup plus faibles que ω_o. Le temps de ralaxation T_1 et l'élargissement qui en résulte ne sont pas modifiés par la rotation de l'échantillon.

Il faut noter cependant que certains processus de relaxation sont sensibles à la rotation macroscopique ; c'est le cas de relaxation par diffusion en présence d'impuretés paramagnétiques ; le terme responsable d'une telle relaxation étant anisotrope, il se trouve réduit par la rotation[61,62], ce qui a pour effet d'allonger le temps T_1. C'est aussi le cas de la relaxation croisée qui peut avoir lieu en présence de spins non équivalents:si l'échantillon contient deux espèces de moments magnétiques de fréquences de résonance ω_1 et ω_2 (par exemple noyaux de même nature mais de déplacements chimiques différents), le temps de relaxation T_1 contient un terme en $\omega_1 - \omega_2$[63] qui se trouve modifié lorsque la fréquence de rotation est proche de $\omega_1 - \omega_2$ ou de $\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2)$. Pour ces mêmes fréquences particulières de rotation, la partie non séculaire de l'hamiltonien dipolaire (1-6) peut avoir une moyenne non nulle conduisant à un élargissement supplémentaire des raies

De tels effets ont été observés sur la résonance du p^{31} dans le pentachlorure de phosphore[63]. Le spectre est composé de deux raies d'égales intensités

dûes aux ions PCl_4^+ et PCl_6^- dont les temps de relaxations sont respectivement de 6s et de 0,6s. Lorsque l'échantillon tourne à une fréquence égale à la distance entre les deux raies, on observe le même temps de relaxation de 0,6s pour les deux composantes. Par l'effet de la relaxation croisée, l'énergie des spins PCl_4^+ est transférée aux ions PCl_6^- qui sont en meilleur contact thermique avec le réseau.
Le tableau VI-1, représente la largeur de raie et le temps de relaxation T_1 de l'échantillon statique ainsi que la largeur limite obtenue en rotation.

On remarque ainsi que l'élargissement par relaxation spin-réseau est généralement négligeable devant la largeur limite.

Polymères	$\delta\omega_s$ (Hz)	$\delta\omega_r$ (Hz)	T_1 (ms)
Polyisoprène	510	34	56
Polybutadiène	405	13	250
Polychloroprène	940	230	27
Chlorure de polyvinyle	4150	540	62
Polyéthylène chlorosulfoné	1300	710	125
Copolymère butadiène-nitrile acrylique	1235	320	70

Tableau VI-1 Largeur de raie statique ($\delta\omega_s$), largeur limite en rotation ($\delta\omega_r$) et temps de relaxation T_1 dans plusieurs élastomères, à la température ambiante.

VI -1-3- Influence de la fréquence de rotation.

Pour aboutir à l'expression (3-9) de l'hamiltonien du spectre central de l'échantillon en rotation, il est implicitement supposé que la moyenne de l'hamiltonien (3-8) est effectuée sur un temps très grand devant la période du mouvement ; ceci n'est valable que dans la limite de vitesses de rotation extrêmement élevées.

La moyenne de $\mathcal{H}_d(t)$ peut être prise sur un temps de l'ordre de T_2, lui même fonction de la fréquence de rotation. Lorsque le solide est en réseau rigide, donc en absence de mouvements internes, l'hamiltonien $\mathcal{H}_d$ en présence d'une rotation macroscopique est uniquement fonction périodique en ω_r et $2\omega_r$; si ω_r dépasse de plusieurs fois la largeur statique $1/T_2$, on peut se contenter de moyenner $\mathcal{H}_d(t)$ sur une durée T_2. Cela n'est plus justifiée lorsque l'on est en présence de mouvements internes et en particulier, si le spectre de fréquences associé contient des termes en ω_r ou en $2\omega_r$.

Dans ces conditions, la partie $\mathcal{H}'_d(t)$ de l'hamiltonien dipolaire (3-8) peut avoir une moyenne différente de zéro, même dans la condition de l'angle magique, et constituer de ce fait une source de largeur de raie.

L'origine de la largeur limite observée dans nos expériences est ainsi liée à l'existence des mouvements moléculaires dans les polymères.

VI-2- EFFET DE LA ROTATION MACROSCOPIQUE, EN PRESENCE DES MOUVEMENTS INTERNES DANS L'ECHANTILLON.

Nous allons envisager le problème du rétrécissement des raies par rotation dans le cas où elles sont déjà partiellement rétrécies par des mouvements microscopiques.

L'hamiltonien dipolaire de l'échantillon s'écrit dès lors :

$$(\mathcal{H}_d)_s = \sum_{i<j} C_{ij} \mid 1-3\cos^2\theta_{ij}(t) \mid r_{ij}^{-3}(t) \qquad (6\text{-}1)$$

où $$C_{ij} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} (\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3 I_{iz} I_{jz}).$$

$\theta_{ij}(t)$ et $r_{ij}(t)$ étant des fonctions aléatoires du temps, caractérisant le mouvement interne.

Si, de plus, on fait tourner l'échantillon, à une fréquence ω_r, suivant un axe $\vec{R}$ incliné de α par rapport à $\vec{H}_o$ on a :

$$\cos\theta_{ij}(t) = \cos\alpha \cos\theta'_{ij}(t) + \sin\alpha \sin\theta'_{ij}(t) \cos\left[\omega_r t + \phi_{ij}(t) \right] \qquad (6\text{-}2)$$

θ'_{ij}, angle entre le rayon internucléaire $\vec{r}_{ij}$ et l'axe $\vec{R}$, n'est plus constant comme dans le cas du réseau rigide, mais fluctue avec le temps. On a par conséquent :

$$(\mathcal{H}_d)_r = \sum_{i<j} C_{ij} \, r_{ij}^{-3}(t) \left[A + B + C \right] \qquad (6\text{-}3)$$

avec :

$$A = 1 - 3\cos^2\alpha \cos^2\theta'_{ij}(t) - \frac{3}{2} \sin^2\alpha \sin^2\theta'_{ij}(t)$$

$$B = -\frac{3}{2} \sin 2\alpha \sin 2\theta'_{ij}(t) \cos\left[\omega_r t + \phi_{ij}(t) \right]$$

$$C = -\frac{3}{2} \sin^2\alpha \sin^2\theta'_{ij}(t) \cos\left[2\omega_r t + 2\phi_{ij}(t) \right]$$

VI-2-1- Cas des mouvements sans corrélation.

Si les mouvements internes n'ont aucune corrélation avec la rotation macroscopique, dans le calcul de l'hamiltonien moyen, on ne gardera que le terme A de $(\mathcal{H}_d)_r$:

$$\overline{\mathcal{H}_d} = \sum_{i<j} C_{ij} \times \text{moy.}\left\{ \left[1 - 3\cos^2\alpha \cos^2\theta'_{ij}(t) - \frac{3}{2} \sin^2\alpha \sin^2\theta'_{ij}(t) \right] r_{ij}^{-3}(t) \right\}$$

$$= \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1) \sum_{i<j} C_{ij} \overline{\left[1 - 3\cos^2\theta'_{ij}(t)\right] r_{ij}^{-3}(t)} \qquad (6\text{-}4)$$

Ainsi, dans l'hypothèse des mouvements sans corrélation, on peut moyenner indépendamment les variations microscopiques et macroscopiques. Ici encore, l'hamiltonien moyen peut être annulé si l'axe de rotation est incliné de α_m par rapport à $\vec{H}_o$.

L'interaction dipolaire qui était déjà partiellement réduite par les mouvements internes peut être complètement supprimée par la rotation macroscopique.

De telles situations peuvent être rencontrées dans des solides moléculaires où, par suite d'un mouvement restreint comme la rotation rapide d'un groupe d'atomes autour de leur axe de symétrie, la raie statique est partiellement rétrécie.

L'hamiltonien moyen de l'échantillon tournant suivant un axe $\vec{R}$,(fig.VI-1), s'écrit alors, en supposant les deux mouvements sans corrélation :

$$\overline{\mathcal{H}_d} = \frac{1}{4}(3\cos^2\alpha - 1)\,(3\cos^2\alpha' - 1) \sum_{i<j} C_{ij} \left(1-3\cos^2\theta'_{ij}(t)\right) r_{ij}^{-3} \qquad (6\text{-}5)$$

avec:

α : angle entre $\vec{R}$ et $\vec{H}_o$

α': angle entre l'axe de rotation microscopique et le vecteur internucléaire $\vec{r}_{ij}$

θ'_{ij} : angle entre $\vec{r}_{ij}$ et $\vec{R}$

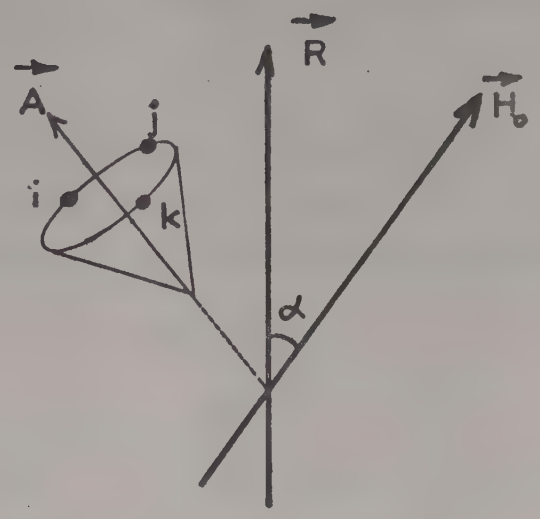


Fig.VI-1 Effet de la rotation en présence de mouvements moléculaires: la réorientation microscopique autour de l'axe de symétrie A réduit la largeur dipolaire; la contribution résiduelle peut être supprimée par la rotation autour de $\vec{R}$, incliné de α_m par rapport à $\vec{H}_o$.

VI-2-2- Cas général.

Si le mouvement interne dans l'échantillon tournant n'est plus de caractère restreint, comme dans le cas précédent, et en particulier s'il consiste en des réorientations aléatoires et isotropes du réseau, on ne peut plus négliger la corrélation entre les deux mouvements.

Le spectre associé au mouvement interne,peut contenir des termes en ω_r ou,d'une façon générale, des fréquences de la bande $\omega_r \pm \delta\omega$ où $\delta\omega$ est la largeur de la raie centrale. De par cette corrélation, le terme B de l'hamiltonien $(\mathcal{H}_d)_r$ contient une partie indépendante du temps conduisant à une largeur de raie.

De même, le terme C de cet hamiltonien peut contribuer à la largeur de raie, s'il existe des fréquences proches de $2\omega_r$ dans le mouvement interne.
De plus, l'examen des termes B et C de $(\mathcal{H}_d)_r$ montre que ces contributions, contrairement au terme A ,ne s'annulent pas lorsque la rotation macroscopique est selon l'angle magique.

VI-3- LARGEUR DE RAIE DE L'ECHANTILLON TOURNANT, EN PRESENCE DE MOUVEMENTS INTERNES.

VI-3-1- Echantillon statique.

Nous allons, tout d'abord, envisager l'effet rétrécissant des mouvements internes et calculer la largeur de raie statique ($\omega_r = 0$).

Le champ local, fluctuant en présence des mouvements du réseau, peut être représenté par sa densité spectrale $J(\omega)$. La largeur de raie $\delta\omega$ provient, dans ces conditions, des composantes quasi adiabatiques du champ local[60], et par conséquent, des termes basses fréquences de $J(\omega)$ compris entre $\pm\ \delta\omega$; ceci s'exprime par :

$$(\delta\omega_s)^2 = (\delta\omega_o)^2 \int_{-\delta\omega_s}^{+\delta\omega_s} J(\omega)\, d\omega \qquad (6\text{-}6)$$

où $(\delta\omega_o)^2$ est le second moment de la raie en absence du mouvement.

Bloembergen, Purcell et Pound ont introduit[60], dans le cas du mouvement de réorientation isotrope et aléatoire du réseau, une fonction de densité spectrale dont la forme normalisée est :

$$J(\omega) = \frac{\tau/\pi}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (6\text{-}7)$$

où τ représente le temps de corrélation du mouvement supposé thermiquement activé. La largeur résiduelle en présence du mouvement interne s'écrit, avec cette hypothèse :

$$(\delta\omega_s)^2 = (\delta\omega_o)^2 \int_{-\delta\omega_s}^{+\delta\omega_s} \frac{\tau/\pi}{1+\omega^2\tau^2}\, d\omega = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_o)^2 .\ \mathrm{Arctg}\ \tau\delta\omega_s \qquad (6\text{-}8)$$

Si le mouvement du réseau est suffisamment rapide pour que $\tau << \frac{1}{\delta\omega_s}$, l'expression (6-8) se réduit à :

$$\delta\omega_s = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_o)^2\, \tau \qquad (6\text{-}9)$$

VI-3-2- Effet de la rotation macroscopique de l'échantillon.

D'après les conclusions du paragraphe précédent, les fréquences voisines de ω_r dans la fonction spectrale $J(\omega)$ contribuent à la largeur de raie. En d'autre terme, seuls participent à l'élargissement, les termes séculaires, non pas dans le référentiel du laboratoire, mais dans celui lié à l'échantillon, tournant à ω_r. Nous écrivons donc :

$$(\delta\omega_r)^2 = (\delta\omega_o)^2 \int_{\omega_r-\delta\omega_r}^{\omega_r+\delta\omega_r} J(\omega)\, d\omega = \frac{(\delta\omega_o)^2}{\pi}\left[\text{Arctg}(\omega_r+\delta\omega_r)\tau - \text{Arctg}(\omega_r-\delta\omega_r)\tau\right] \qquad (6\text{-}10)$$

Les effets de la rotation d'échantillon vont être différents selon la fréquence des mouvements internes.

a) Cas d'un mouvement rapide du réseau :

Il est caractérisé par un temps de corrélation τ court.
Si l'on suppose $\tau\,\omega_r \ll 1$, on obtient :

$$(\delta\omega_r)^2 = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_o)^2 . \text{Arctg}\,\tau\delta\omega_r = (\delta\omega_s)^2 \qquad (6\text{-}11)$$

la largeur de raie est faible et indépendante de la fréquence de rotation; elle est uniquement déterminée par les réorientations rapides du réseau au sein de l'échantillon.

De telles situations se rencontrent dans les liquides faiblement visqueux. Supposons, à titre d'exemple, que le mouvement aléatoire rétrécissant la raie soit caractérisé par $2\pi\tau_c \simeq 10^{-6}$s ; si la largeur de raie en réseau rigide est de 15 KHz, la largeur résiduelle, conformément à (6-9), serait de $\delta\omega_s \simeq 140$Hz. Dans ces conditions, la rotation de l'échantillon, même à des fréquences comparables à $\delta\omega_s$, ne peut pas modifier cette largeur résiduelle.

La densité spectrale $J(\omega)$ peut être considérée comme constante pour $\omega < \frac{1}{\tau}$ et rapidement décroissante ensuite (fig. VI-2). La largeur de raie est déterminée par des termes de fréquences voisines de zéro pour l'échantillon statique et par des termes voisins de ω_r pour l'échantillon tournant à ω_r. Elle reste indépendante de la fréquence de rotation pour $\omega_r\tau<1$. Pour supprimer cette largeur résiduelle, la fréquence de rotation devrait atteindre une valeur voisine de $1/\tau$ ce qui correspondrait, dans l'exemple traité, à $\omega_r \simeq 10^6$ t/s!

b) Cas d'un mouvement interne lent.

Le temps de corrélation τ est long ; la largeur de raie donnée par (6-10) peut se mettre sous la forme :

$$(\delta\omega_r)^2 = \frac{(\delta\omega_o)^2}{\pi} \times \text{arctg} \frac{2\tau\delta\omega_r}{1+(\omega_r^2 - \delta\omega_r^2)\tau^2} \qquad (6\text{-}12)$$

c'est une fonction décroissante en ω_r qui tend vers zéro si $\omega_r > \delta\omega > \frac{1}{\tau}$. Avec cette condition elle s'écrit :

$$(\delta\omega_r)^2 \simeq \frac{(\delta\omega_o)^2}{\pi} \times \text{arctg} \frac{2\tau\delta\omega_r}{1+\tau^2\omega_r^2} \simeq \frac{(\delta\omega_o)^2}{\pi} \cdot \frac{2\delta\omega_r}{\tau\omega_r^2} \qquad (6\text{-}13)$$

On peut de même représenter ce comportement dans le diagramme J(ω), (fig. VI-2).

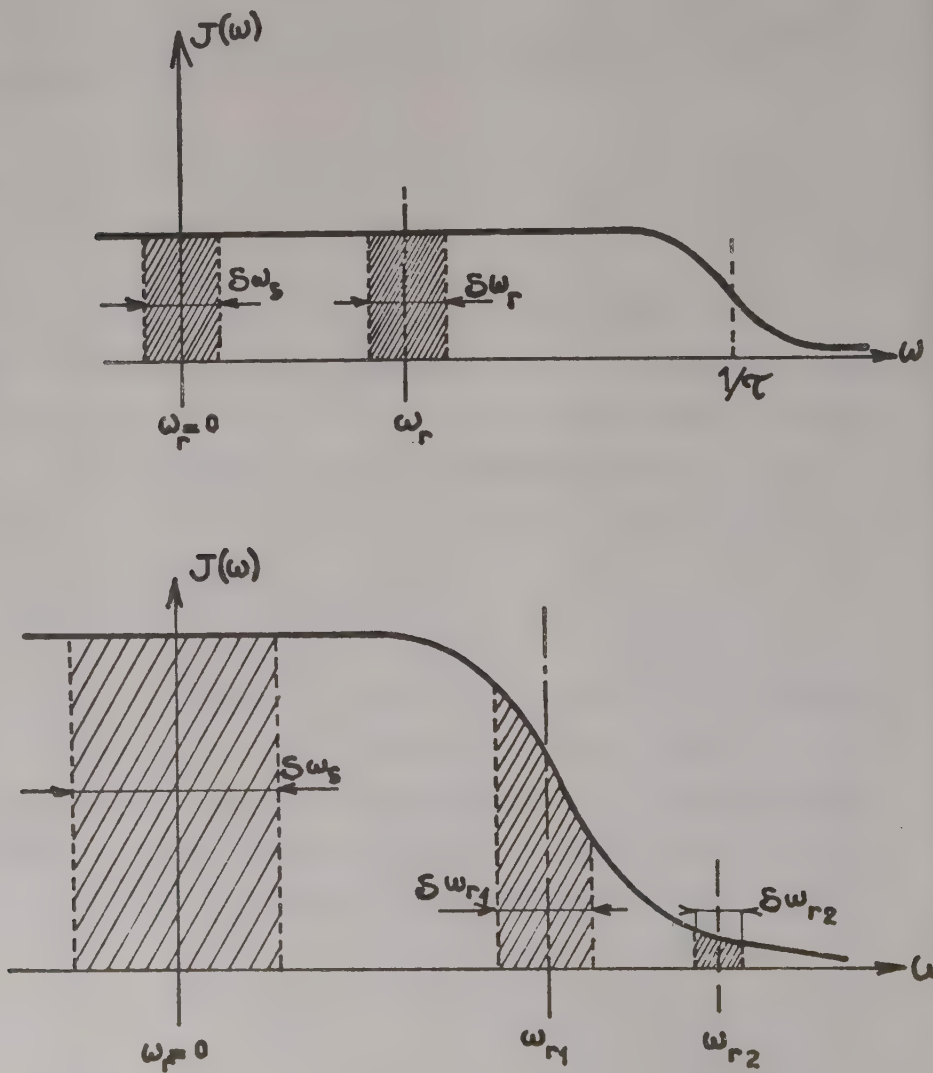


Fig. VI-2- Effet de la rotation de l'échantillon :
a) Cas d'un mouvement interne rapide (τ court), la rotation à $\omega_r < 1/\tau$ ne modifie pas la largeur de raie.
b) Cas d'un mouvement lent du réseau ; la largeur de raie décroît pour $\omega_r \sim 1/\tau$ et tends vers zéro si $\omega_r >> 1/\tau$.

VI-4- APPLICATION AUX POLYMERES.

VI-4-1- Largeur de raie statique.

Dans les polymères au voisinage de la température de transition T_g, les fluctuation du champ local proviennent d'une part du mouvement segmental relativement rapide caractérisé par un temps de corrélation court τ_c, d'autre part du mouvement de réorientation des macromolécules les unes par rapport aux autres. Par suite du poids moléculaire élevé des chaînes de polymère, ce second mouvement est beaucoup plus lent et peut être caractérisé par un temps τ_1 relativement long.

Dans ces conditions le second moment $(\delta\omega_o)^2$ du réseau rigide provient de deux contributions : l'une $(\delta\omega_c)^2$, correspondant à la partie intramoléculaire, est soumis au mouvement segmental rapide τ_c ; l'autre $(\delta\omega_1)^2$, provenant de la partie intermoléculaire, est modulé par le mouvement lent τ_1.

La largeur de raie $\delta\omega_s$ de l'échantillon s'écrit dès lors :

$$(\delta\omega_s)^2 = (\delta\omega_c)^2 \int_{-\delta\omega_s}^{+\delta\omega_s} J_c(\omega)\, d\omega + (\delta\omega_1)^2 \int_{-\delta\omega_s}^{+\delta\omega_s} J_1(\omega)\, d\omega \qquad (6\text{-}14)$$

$J_c(\omega)$ et $J_1(\omega)$ étant les densités spectrales associés aux deux mouvements :

$$J_c(\omega) = \frac{\tau_c/\pi}{1+\omega^2\tau_c^2} \quad , \quad J_1(\omega) = \frac{\tau_1/\pi}{1+\omega^2\tau_1^2} \qquad (6\text{-}15)$$

On obtient ainsi :

$$(\delta\omega_s)^2 = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_c)^2 . \text{Arctg } \tau_c\delta\omega_s + \frac{2}{\pi}(\delta\omega_1)^2 . \text{Arctg } \tau_1\delta\omega_s \qquad (6\text{-}16)$$

Si le mouvement segmental est suffisamment rapide pour que: $\tau_c\delta\omega_s \ll 1$, ce qui est le cas des élastomères à la température ambiante, on peut écrire :

$$\delta\omega_s = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_c)^2\, \tau_c + \frac{2}{\pi}\frac{(\delta\omega_1)^2}{\delta\omega_s} \text{Arctg } \tau_1\delta\omega_s \qquad (6\text{-}17)$$

Ainsi les interactions internes d'une chaîne se trouvent fortement réduites par le mouvement τ_c. Dans ces conditions, la faible interaction inter-chaîne peut

constituer la contribution la plus importante à la largeur statique.

VI-4-2- Largeur de raie en rotation.

La largeur de raie de l'échantillon tournant à une vitesse ω_r, s'écrit, d'après les résultats précédents :

$$(\delta\omega_r)^2 = (\delta\omega_c)^2 \int_{\omega_r-\delta\omega_r}^{\omega_r+\delta\omega_r} J_c(\omega)\, d\omega + (\delta\omega_1)^2 \int_{\omega_r-\delta\omega_r}^{\omega_r+\delta\omega_r} J_1(\omega)\, d\omega \qquad (6\text{-}18)$$

Dans nos expériences on a toujours $\tau_c\omega_r \ll 1$ et par conséquent :

$$(\delta\omega_r)^2 = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_c)^2\, \tau_c\delta\omega_r + \frac{(\delta\omega_1)^2}{\pi}\left[\mathrm{Arctg}(\omega_r+\delta\omega_r)\tau_1 - \mathrm{Arctg}(\omega_r-\delta\omega_r)\tau_1 \right] \qquad (6\text{-}19)$$

D'après les conclusions du paragraphe VI-2-2, il faut aussi faire intervenir dans le calcul des termes proches de $2\omega_r$, de densité spectrale $J(\omega)$ En tenant compte de ces termes et dans le cas où l'axe de rotation est incliné de l'angle magique, on aboutit à l'expression suivante :

$$(\delta\omega_r)^2 = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_c)^2\, \tau_c\delta\omega_r + \frac{(\delta\omega_1)^2}{3\pi}\left[2\mathrm{arctg}\,\frac{2\tau_1\delta\omega_r}{1+(\omega_r^2-\delta\omega_r^2)\tau_1^2} + \mathrm{arctg}\,\frac{2\tau_1\delta\omega_r}{1+(4\omega_r^2-\delta\omega_r^2)\tau_1^2} \right] \qquad (6\text{-}20)$$

La variation de la largeur de raie avec la fréquence de rotation déduite de cette expression, est voisine de nos résultats expérimentaux. En particulier si $\omega_r > \frac{1}{\tau_1}$, la largeur de raie tend vers une valeur limite :

$$(\delta\omega)_{lr} = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_c)^2\, \tau_c \qquad (6\text{-}21)$$

fait observé dans tous les échantillons. (Fig.VI-3).

De plus, d'après cette dernière expression, la largeur de raie limité observée est directement liée à la vitesse du mouvement segmental ; plus ce dernier est rapide, plus la largeur limite est faible (cas de polybutadiène). La différence de comportement en rotation, observée dans les polymères, provient ainsi de la disparité des fréquences du mouvement des segments de chaîne.

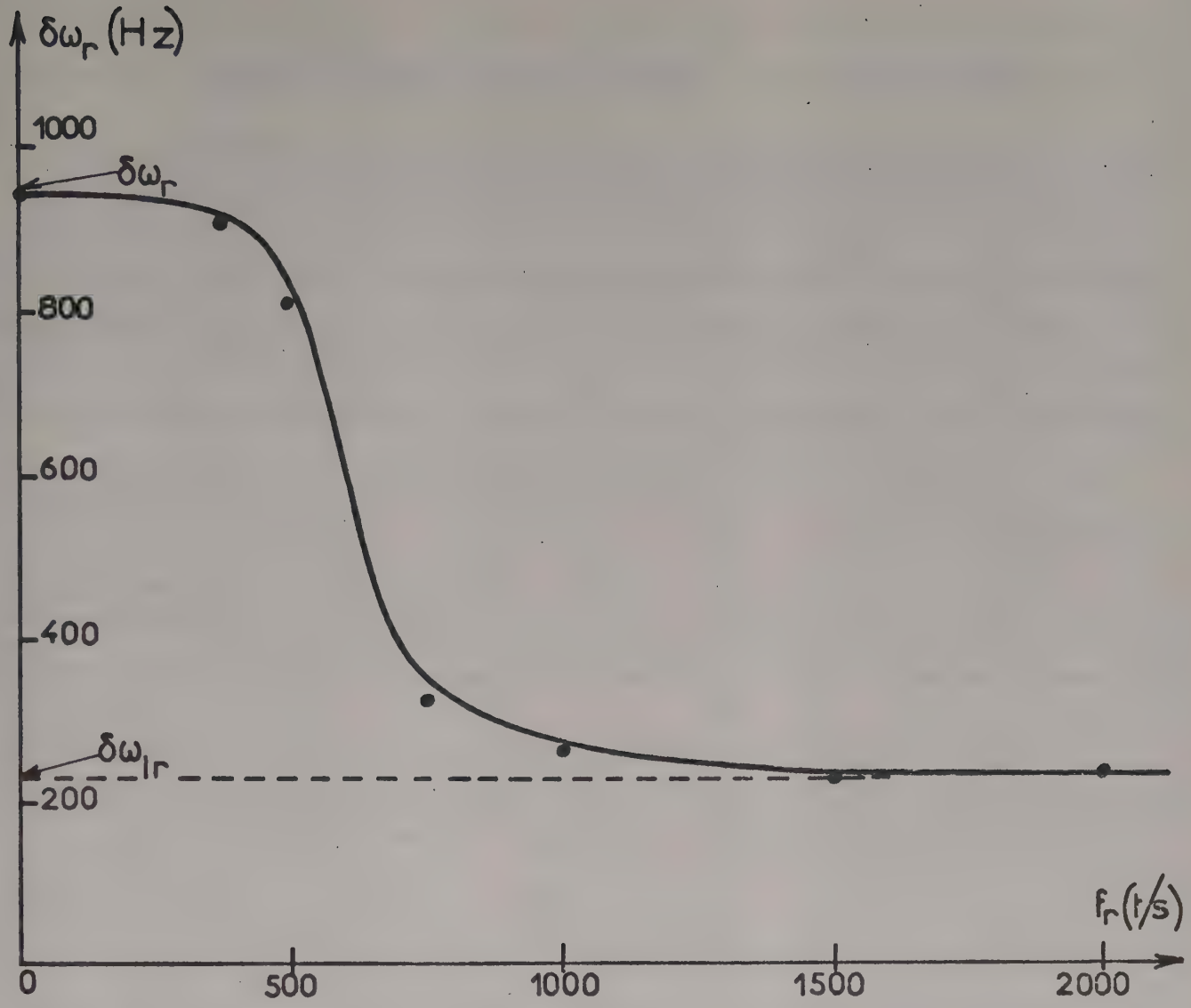


Fig. VI-3- Variations de la largeur de raie du polychloroprène en fonction de la fréquence de rotation. La courbe théorique est déduite de l'expression (6-20) avec $\delta\omega_s$ = 940Hz, $(\delta\omega)_{\ell r}$ = 230Hz; *le meilleur accord avec le résultat expérimental est obtenu en prenant* $\tau_\ell \simeq 4.10^{-3}$ s.

Des informations concernant la dynamique du mouvement segmental ne peuvent pas toujours être obtenues par l'étude de la largeur de raie partiellement rétrécie de l'échantillon statique. En effet, d'après (6-17), l'effet du mouvement segmental est partiellement masqué par l'élargissement intermoléculaire. Nous venons de voir que la rotation de l'échantillon à des fréquences supérieures à $1/\tau_1$, supprime l'effet de ce dernier et restitue la raie rétrécie par le mouvement rapide.

Une autre conclusion importante se dégage de cette étude : le rétrécissement de raie donné par (6-20) se manifeste losque ω_r est proche de $1/\tau_1$; ceci permet de mesurer le temps de corrélation du mouvement lent des chaînes de polymère.

VI-5 DETERMINATION DES TEMPS DE CORRELATION DES MOUVEMENTS INTERNES.

A partir des expressions (6-17), (6-20), (6-21) et en tenant compte du diagramme $\delta\omega_r = f(\omega_r)$ de chaque polymère, il est possible de déduire les temps de corrélation τ_c et τ_1, des mouvements internes (ce calcul, effectué à la machine, est présenté à l'annexe IV). Un modèle approché consiste à négliger la contribution inter-chaîne $(\delta\omega_1)^2$ devant la contribution de la chaîne $(\delta\omega_c)^2$; c'est une hypothèse raisonnable, assez bien vérifiée par nos résultats expérimentaux. Connaissant $(\delta\omega)_{1r}$ on peut, dès lors, déterminer τ_c à partir de (6-21). La valeur de τ_1 est déduite de la zone de transition de la caractéristique $\delta\omega_r = f(\omega_r)$.

Le tableau VI-2 représente l'ensemble des résultats concernant les polymères étudiés.

Les second moments $(\delta\omega_o)^2$ en réseau rigide sont ceux effectivement observés à basse température(d'après les références indiquées), ou ceux évalués en tenant compte des contributions des groupes de la chaîne et des contributions externes.

Pour les groupes méthyle et méthylène, les second moments intra sont respectivement de 21,3 G^2 et de 11,2 G^2 ; dans le cas des groupes CF_3 et CF_2 , en adoptant une distance C-F de 1,41 Å, ces valeurs passant respectivement à 4,2G^2 et 2,1 G^2.

A des températures relativement basses, le second moment intra des groupes tels CH_3 ou CF_3 est divisé par quatre, par suite de leur rotation autour des axes ternaires ; c'est cette valeur réduite qui intervient dans le calcul de $(\delta\omega_o)^2$ avant la transition vitreuse.
Dans le cas des spectres résolus par rotation le calcul des temps de corrélation est effectué pour une seule composante, celle indiquée sur le tableau.

VI-5-2- Analyse des résultats.

a) Polybutadiène et ses copolymères (Fig.VI-3 bis).

L'examen du tableau VI-2 confirme la grande mobilité des segments de chaîne dans le polybutadiène ; il indique de même, que le mouvement d'ensemble des macromolécules est relativement rapide, à la température ambiante. De ce point de vue, le polybutadiène,dont le poids moléculaire moyen est supérieur à 10^5, se comporte à la température ambiante, comme un fluide fortement visqueux.

La copolymérisation avec nitrile acrylique ralentit considérablement le mouvement segmental, alors que le mouvement de la chaîne est peu affecté. Ceci est confirmé par l'augmentation de la température de transition vitreuse qui passe de

Polymères	$(\delta\omega_o)^2$ $(KHz)^2$	$(\delta\omega)_s$ (Hz)	$(\delta\omega)_{lr}$ (Hz)	$(\delta\omega_c)$ (KHz)	$(\delta\omega_l)$ (KHz)	τ_c (µs)	τ_l (ms)
Chlorure de polyvinyle	362 [64]	4150	540	18,6	3,9	2,4	2,7
Polychloroprène	302 [65]	940	230	17,8	1,7	1,2	4
Polyisoprène	253 [66]	510	34	15,5	1,1	0,3	2,1
Polyéthylène chlorosulfoné	440	1300	710	21	2,3	2,6	3,4
Polybutadiène(CH_2)	318	405	13	17,1	0,8	0,06	1,1
Butadiène-nitrile acrylique	272	1235	320	16,4	1,4	1,9	2,8
SBR 1500 (CH_2)	253	750	26	15,7	1,6	0,16	2,1
SS 260 (CH_2)	156	850	94	12	1,7	0,95	2,5
Viton A35 (CF_2)	40	500	100	6,3	1,1	4	5,8

Tableau VI-2. $(\delta\omega_o)^2$: *second moment en réseau rigide;* $(\delta\omega)_s$: *largeur de raie statique à température ambiante;* $(\delta\omega)_{lr}$: *largeur de raie limite en rotation;* $(\delta\omega_c)^2$ *et* $(\delta\omega_l)^2$: *contributions intra et interchaîne au second moment;* τ_c: *temps de corrélation du mouvement des segments de chaîne ;* τ_l: *temps de corrélation du mouvement de la macromolécule.*

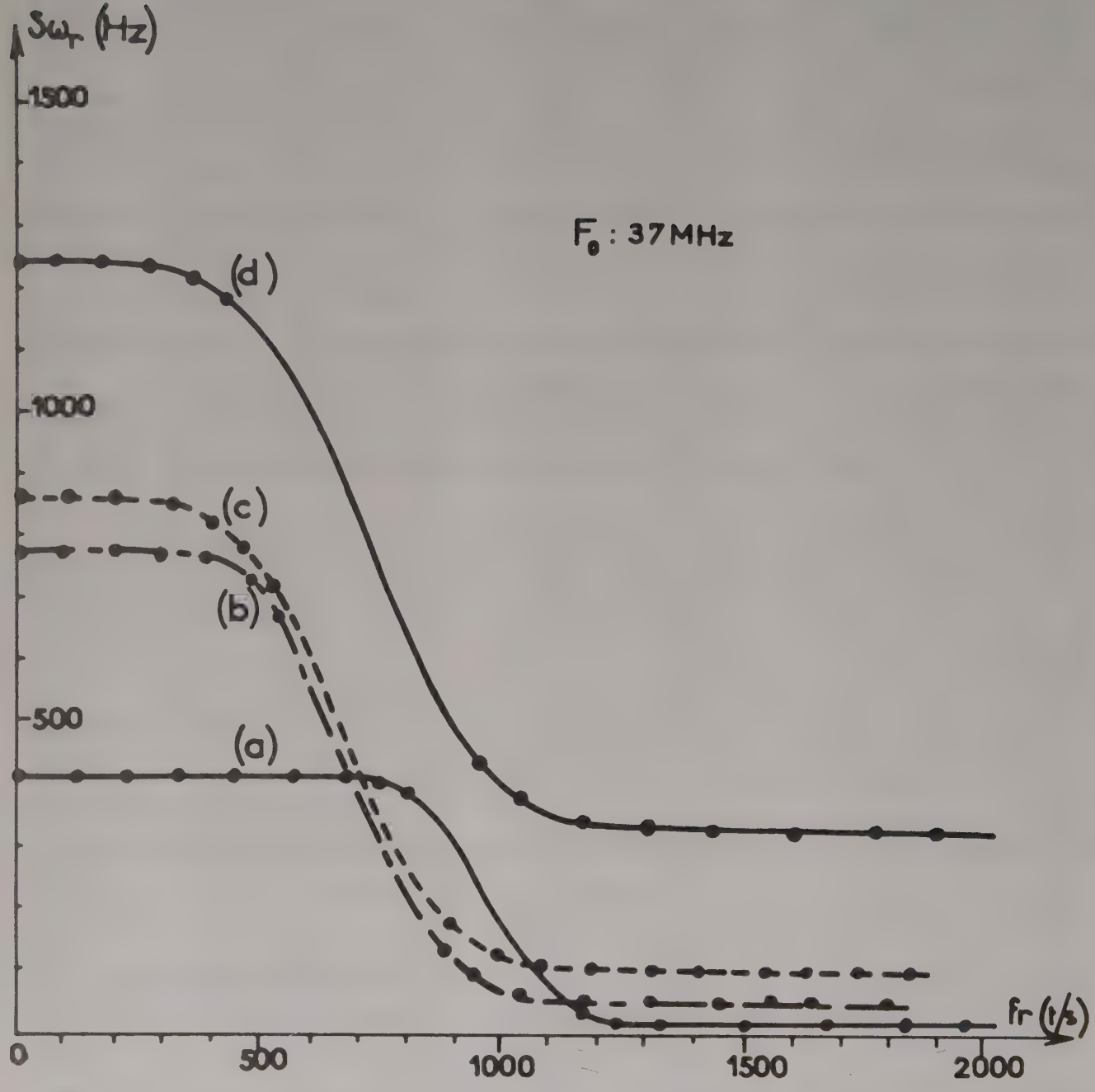


Fig.VI-3bis . Variations de la largeur de raie, à température ambiante, en fonction de la fréquence de rotation de l'échantillon: a) Polybutadiène; la décroissance ne se manifeste que pour des fréquences de rotation proches de $1/\tau_\ell$; b) Copolymère butadiène-styrolène(23% de styrolène) ; c) Copolymère butadiène-styrolène(63% de styrolène) ; d) Copolymère butadiène-nitrile acrylique. Les largeurs limites en rotation indiquent que le mouvement segmental se ralentit en allant de (a) à (d).

-88°C pour le polybutadiène à +5°C dans ce copolymère[67].

L'existence des motifs styrolène dans les copolymères SBR 1500 et SS 260, produit de même, bien qu'à un degré moindre, un ralentissement du mouvement segmental. C'est ainsi qu'en passant de SBR 1500 (23% de styrolène) à SS 260 (63% de styrolène) le temps de corrélation τ_c est divisé par 6 ; cet effet n'était pas du tout prévisible au vu des largeurs statiques qui ne diffèrent que de 12% (Fig.V-10 et V-11), alors que les températures de transition T_g sont respectivement de -58°C et de -3°C[68].

Il faut noter qu'à pourcentage égal les motifs nitrile acrylique, par leur caractère polaire, gênent davantage les réorientations des chaînes de polybutadiène que le font les motifs styrolène ; ceci devrait être lié à une différence d'énergie d'activation thermique.

b) Polyisoprène.

Par une étude des variations du temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température, Gutowsky[69] a mesuré, pour un échantillon de 1-4 cis polyisoprènes, une énergie d'activation U = 7,4 Kcal/mole du mouvement segmental ; ceci conduit à un temps de corrélation $\tau_c \simeq 1{,}1.10^{-7}$s à la température ambiante, valeur bien inférieure à la nôtre. Dans le polyisoprène, la réorientation rapide du groupe CH_3, qui est relativement plus libre que les segments de chaîne, constitue un important mécanisme de relaxation vers le réseau ; du fait du couplage des groupes méthyle avec le reste de la chaîne, la relaxation globale peut se faire en un temps relativement court, ce qui explique la faible valeur de τ_c observée. Le rétrécissement, de raie par mouvement, nécessite par contre une réorientation de tout un segment ou groupes de segments à laquelle correspond un temps de corrélation τ_c plus long tel celui observé dans nos résultats.

Par ailleurs, l'étude des variations du second moment, en fonction de la température, du caoutchouc naturel (produit proche du polyisoprène) fournit un temps de corrélation $\tau_c \simeq 1{,}2.10^{-6}$s à la température ambiante[70]. Il faut noter cependant que dans ces expériences, on néglige généralement le fait que les interactions inter et intramoléculaires ne sont pas modulées de la même manière ; ces mesures conduisent, dès lors, à une valeur trop grande pour τ_c.

c) Polymères fluorés.

Les valeurs concernant le viton A35, données au tableau VI-2, correspondent à une solution visqueuse de ce copolymère dans l'acétate d'éthyle (concentration c = 0,3g/cm^3). Le mouvement segmental est plus lent que dans la plupart des élastomères hydrogénés ; il en est de même du mouvement de la chaîne du fait du poids moléculaire élevé de ces polymères.

VI-6- ETUDE DES MOUVEMENTS DANS LES POLYMERES PAR LES METHODES DE RELAXATIONS.

Si l'on néglige la relaxation spin-réseau par impuretés paramagnétiques, le mouvement thermique du réseau peut constituer, par modulation de l'interaction dipolaire, un puissant mécanisme de relaxation. Pour que le système de spins échange de l'énergie avec le réseau, il faut que la densité spectrale du champs local contienne des termes proches de la fréquence de transition ω_o.

En adoptant des fonction de corrélation du type (6-7) on obtient alors, pour un mouvement de réorientation isotrope[60], un temps de relaxation spin-réseau T_1 :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left(\frac{1}{1+\omega_o^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1+4\omega_o^2 \tau^2} \right) \qquad (6\text{-}22)$$

dans laquelle τ représente le temps de corrélation du mouvement thermiquement activé. La variation de T_1 avec la température est généralement représentée par une courbe en V dont le minimum correspond à $\omega_o \tau \approx 0{,}6$. (Fig.VI-10).

Ainsi, l'étude par relaxation spin-réseau, permet de mesurer les temps de corrélation relativement court, ($\sim 10^{-6}$ à 10^{-8}s). Cette méthode ne peut pas être étendue aux mesures des temps de corrélation longs : la sensibilité de détection décroissant considérablement aux faibles fréquences de résonance.

L'étude des mouvements lents du réseau ($\tau < 10^{-4}$s), se fait habituellement par les mesures de temps de relaxation dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$[71,72]. Dans ce type d'expérience, l'aimantation nucléaire est alignée selon la direction du champ radiofréquence $\vec{H}_1$[73] (au moyen de deux impulsions déphasées) et l'on observe sa décroissance dans cette direction(Fig. VI-4 et VI-5).

Le temps de relaxation $T_{1\rho}$ déduit de ces expériences s'écrit, dans l'approximation de BPP, :

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{3}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \left(\frac{\tau}{1+4\omega_1^2 \tau^2} \right) \qquad (6\text{-}23)$$

avec $\omega_1 = \gamma H_1$; la valeur du champ radiofréquence H_1 doit être supérieure au champ local. Les variations de $T_{1\rho}$ avec la température présente, de même, un minimum pour $\omega_1 \tau = 0{,}5$(Fig.VI-6). Les valeurs de H_1 couramment utilisées étant de 3 à 30 Gauss, la méthode permet d'atteindre des fréquences de corrélation de quelques kilohertz.

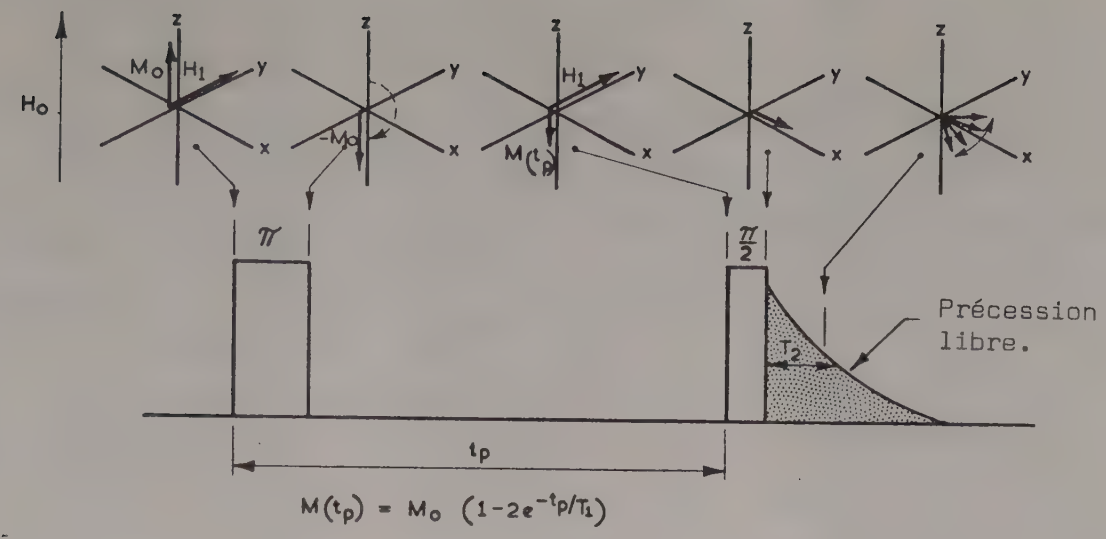


Fig.VI-4 Comportement de l'aimantation nucléaire dans une séquence classique Π,Π/2 permettant de mesurer T_1 .

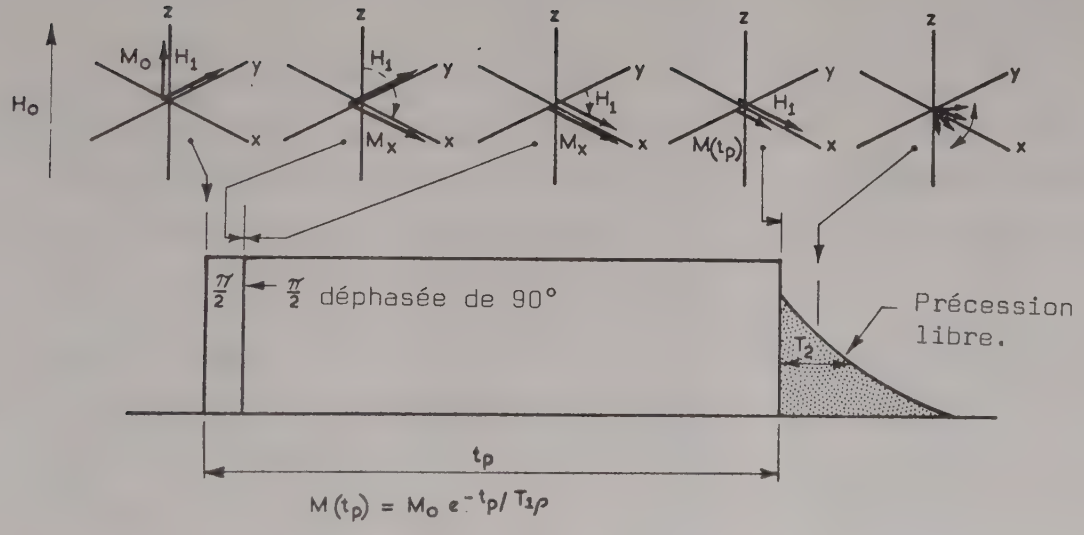


Fig.VI-5 . Comportement de l'aimantation M dans la méthode d'alignement selon le champ H_1, méthode permettant de déterminer $T_{1\rho}$, temp de relaxation dans le référentiel tournant.

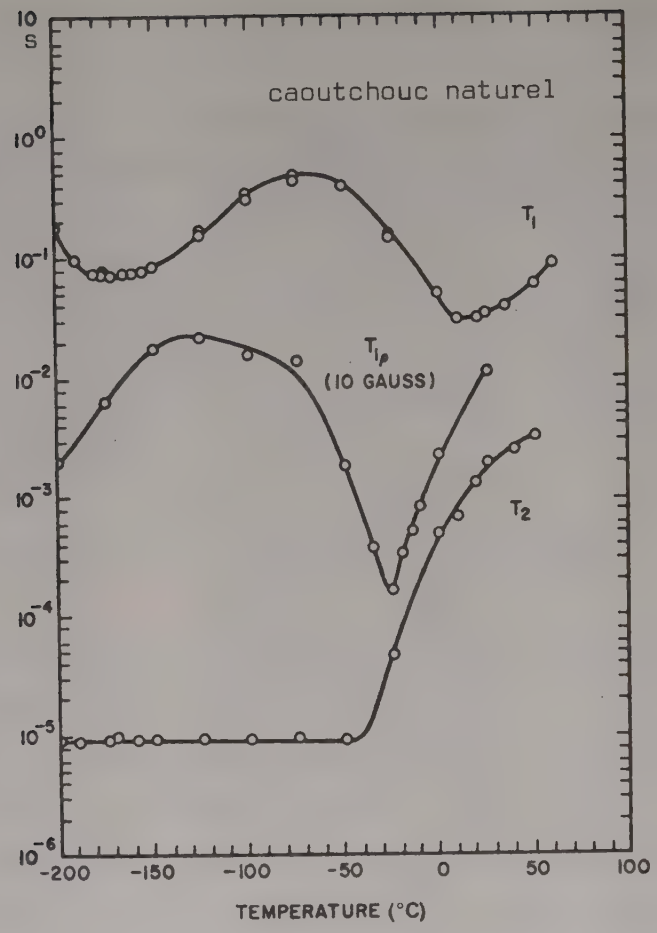


Fig.VI-6- Variations, en fonction de la température, du temps de relaxation spin-réseau T_1, du temps de relaxation dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$ et du temps de relaxation spin-spin T_2, d'un échantillon du caoutchouc naturel[74]. *La fréquence de résonance est de 30MHz alors que l'amplitude du champ H_1, dans les mesures de $T_{1\rho}$, est de 10 Gauss, correspondant à une fréquence de 42KHz. Le premier minimum de T_1, à basse température, correspond à la rotation du groupe méthyle; le second minimum provient du mouvement segmental.*

L'interprétation des résultats obtenus dans l'étude de relaxation des polymères nécessite très souvent l'introduction d'une distribution des temps de corrélation[74,75], distribution due par exemple à une différence de mobilité des atomes des divers sites moléculaires, ou à l'exsistence d'une distribution de poids moléculaires.

D'après les résultats théoriques du paragraphe (VI-4), une distribution des temps de corrélation τ_ℓ devrait se traduire, dans nos expériences, par une décroissance continue de la largeur de raie, fait que nous n'avons pas observé. Cependant, une distribution des temps de corrélation τ_c du mouvement segmental peut être envisagée.

VI-7- ETUDE DU POLYBUTADIENE, A TEMPERATURE VARIABLE.

L'étude des variations des temps de corrélation τ_c et τ_ℓ en fonction de la température, permet de déterminer l'énergie d'activation des mouvements.

Nous avons étudié les variations de la largeur de raie statique et en rotation en fonction de la température d'un échantillon de 1-4cis polybutadiène, l'entraînement du rotor étant assuré par un courant d'azote à température variable (paragraphe IV-1-5). La figure (VI-7) représente les spectres obtenus à -18°C et à -40°C ; la fréquence de rotation de l'échantillon est de 1100 t/s.

L'important rétrécissement obtenu permet, même à ces températures, de séparer les composants CH_2 et CH de la chaîne ; il confirme par ailleurs que la largeur de raie de l'échantillon statique, dans cette gamme de température, provient principalement des interactions entre les chaînes. Des mesures de largeur de raie en rotation (Fig.VI-8) nous avons déduit les temps de corrélation τ_c du mouvement segmental, à différentes températures.

La variation de τ_c avec la température suit une loi de d'Arrhénius :

$$\tau_c = \tau_{co} \exp(U_c/RT) \qquad (6\text{-}24)$$

caractéristique d'une cativation thermique du mouvement(Fig.VI-9)

Nos mesures fournissent : $\tau_{co} \simeq 6{,}7.10^{-13}$s et U_c : enthalpie d'activation du mouvement segmental ≃7,1kcal/mole.

Par une étude des **variations** de temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température d'un échantillon de cis-polybutadiène, Slichter[76] a trouvé(Fig.VI-10), dans cette gamme de température, une énergie d'activation du mouvement segmental de 6,5kcal/mole, valeur peu différente de la nôtre.

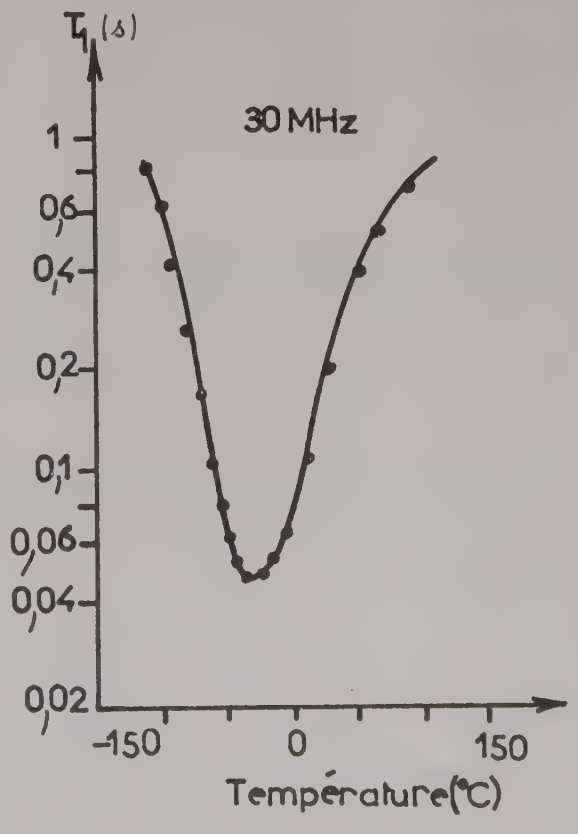


fig.VI-10 Temps de relaxation spin-réseau T_1 de 1-4cis polybutadiène en fonction de la température. Le minimum observé correspond à la relaxation par mouvement segmental.

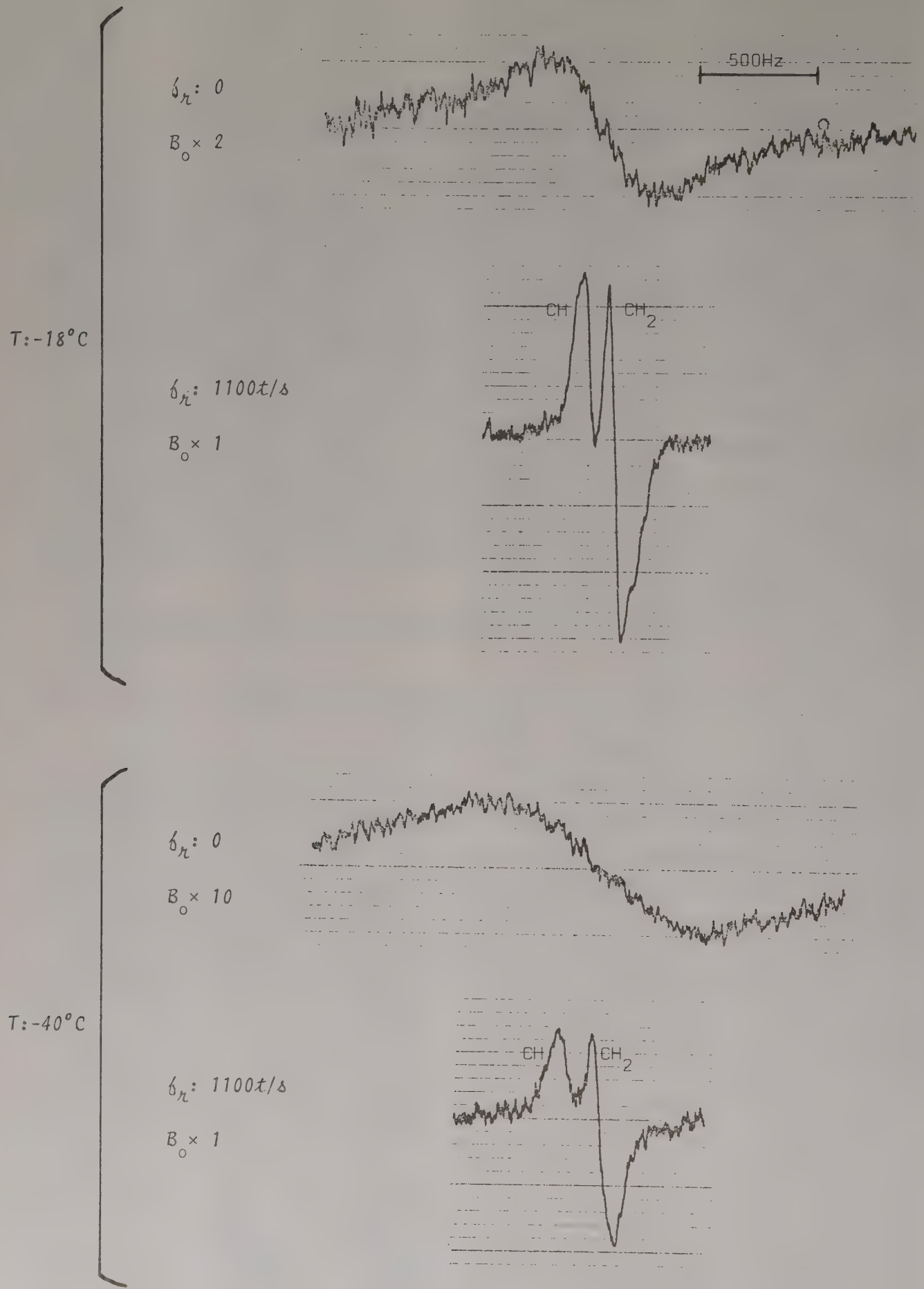


Fig.VI-7 Spectres statique et en rotation du polybutadiène à -18°C et à -40°C. B_o indique l'amplitude de modulation du détecteur synchrone. Les composantes CH et CH_2 sont encore résolues par rotation.

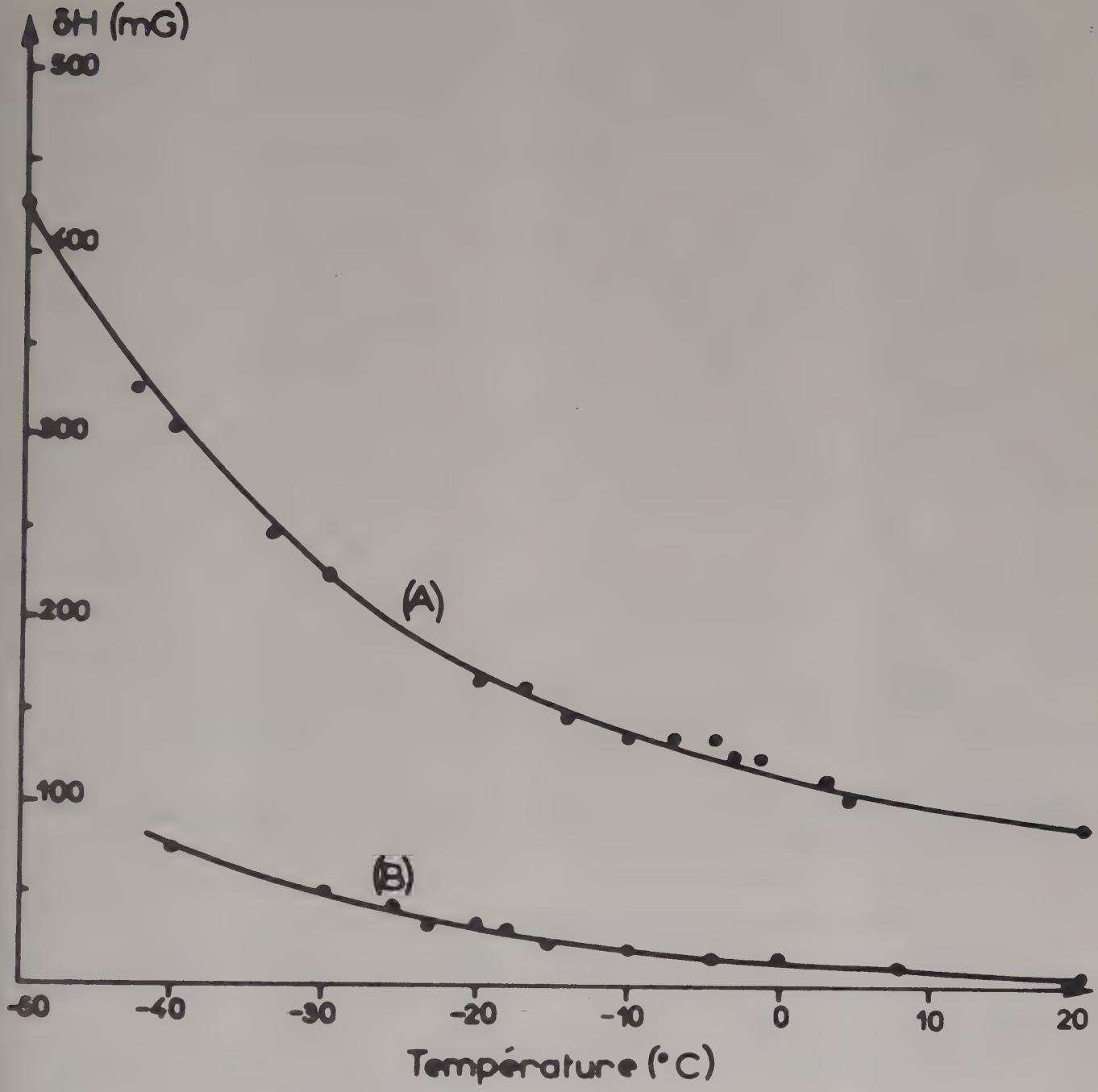


Fig. VI-8 Largeurs de raie statique (A) et en rotation (B) du cis 1-4 polybutadiène en fonction de la température.

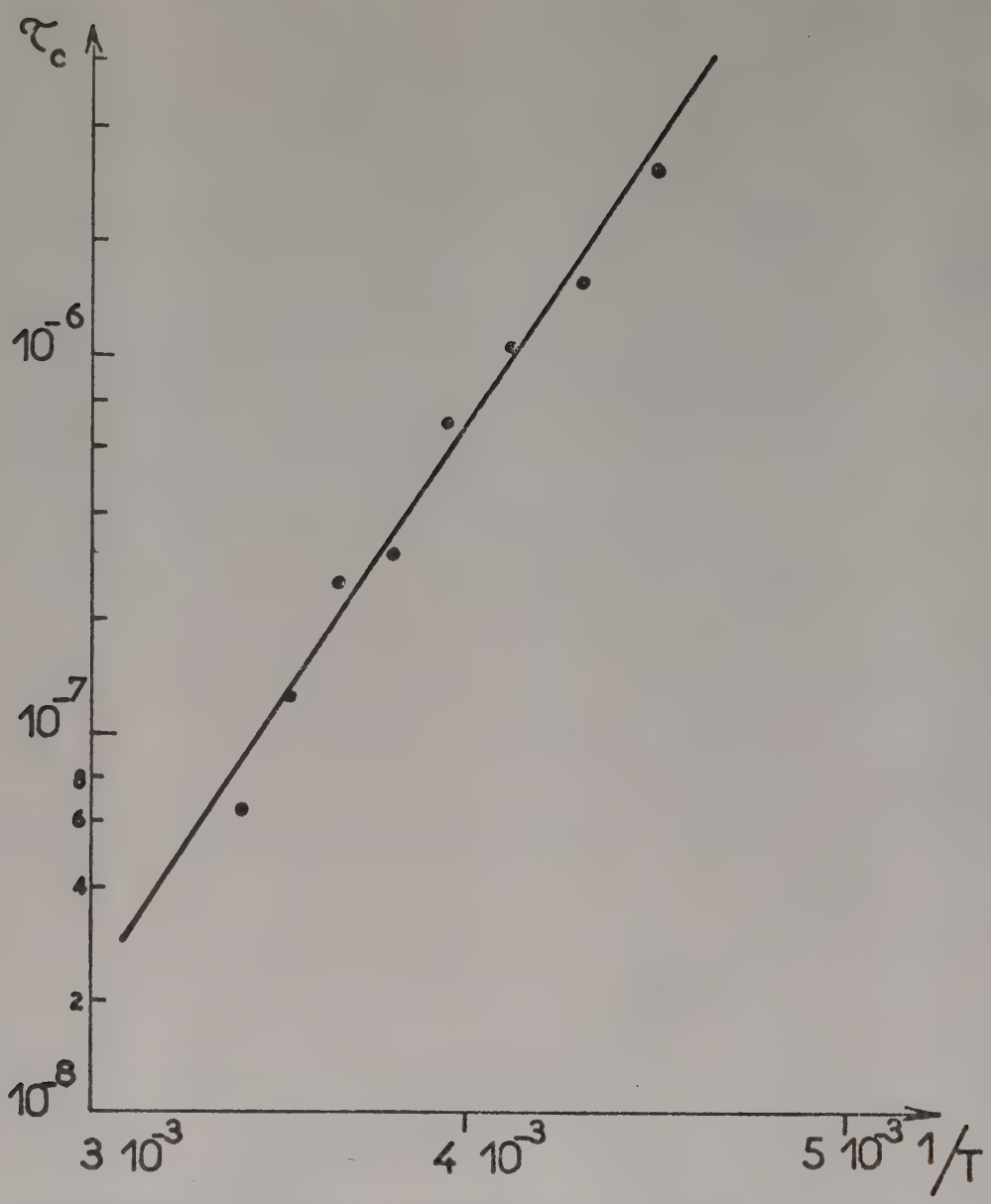


Fig.VI-9- Variations du temps de corrélation τ_c du mouvement segmental du polybutadiène, en fonction de la température.

En adoptant une loi d'activation thermique de la forme :

$$\tau_\ell = \tau_{\ell o} \exp(U_\ell / RT) \qquad (6\text{-}25)$$

du mouvement des macromolécules, nous avons obtenu :

$$\tau_{\ell o} \simeq 6{,}2.10^{-5}\,s \quad ; \quad U_\ell \simeq 17\,kcal/mole.$$

valeurs qui semblent raisonnables pour les chaînes du polybutadiène dont le poids moléculaire moyen est supérieur à 10^5.

VI-8- ETUDE DES POLYMERES GONFLES.

Les polymères mis en présence d'un solvant subissent tout d'abord un phénomène de gonflement, le liquide pénétrant à l'intérieur de la masse solide et s'incérant, par endroits, entre les macromolécules. Ce phénomène peut prendre , dans certains cas, un caractère illimité amenant la dispersions des macromolécules donc la dissolution [77]. Le composé macromoléculaire peut aussi demeurer insoluble en subissant seulement un gonflement limité.

Il en résulte, en résonance magnétique nucléaire, une diminution des interactions intermoléculaires, partiellement remplacées par des interactions macromolécules-solvant de temps de corrélation plus court, associée à une plus grande mobilité de segments de chaîne. Ces deux effets ont pour conséquence de rétrécir partiellement la raie de résonance.

En mesurant les temps de corrélation τ_c, par la rotation d'échantillon, on peut comparer les mobilités des segments. L'expérience est réalisée sur un échantillon de viton A35 dont le temps de corrélation du mouvement segmental à la température ambiante, est voisin de $\tau_c \simeq 2,3.10^{-5}$s.
Ce copolymère, insoluble dans le benzène, y subit néanmoins, après un temps d'immersion de 48h, un léger gonflement caractérisé par un coefficient d'augmentation en volume de 19% (d'après Ugine-Kuhlmann).

Les mesures effectuées sur le spectre obtenu en rotation (Fig.VI-11) fournissent des temps de corrélation $\tau_c \simeq 7,3.10^{-6}$s. pour le mouvement segmental et $\tau_\ell \simeq 8,1.10^{-3}$s pour le mouvement de la chaîne.
Cette valeur de τ_c est bien inférieure à celle du polymère non gonflé ; il en résulte que le gonflement du polymère, tendant à augmenter la distance effective entre les chaînes, procure un plus grand volume libre au mouvement segmental.

VI-9- ETUDE PAR ROTATION, DES SOLUTIONS DE POLYMERES.

Les valeurs τ_c et τ_ℓ du viton A35 en solution visqueuse dans l'acétate d'éthyle, données au tableau VI-2, sont obtenues pour une concentration de m = 0,5g du polymère dans v = $1cm^3$ du solvant.

Nous représentons (Fig.VI-12) les variations des largeurs de raie statique et en rotation en fonction de la concentration de la solution c = m/v .
Pour de faibles concentrations, les interactions intermoléculaires étant fortement réduites, la largeur statique tend vers la largeur limite observée en rotation ; ce résultat confirme ainsi que la rotation de l'échantillon supprime la contribution

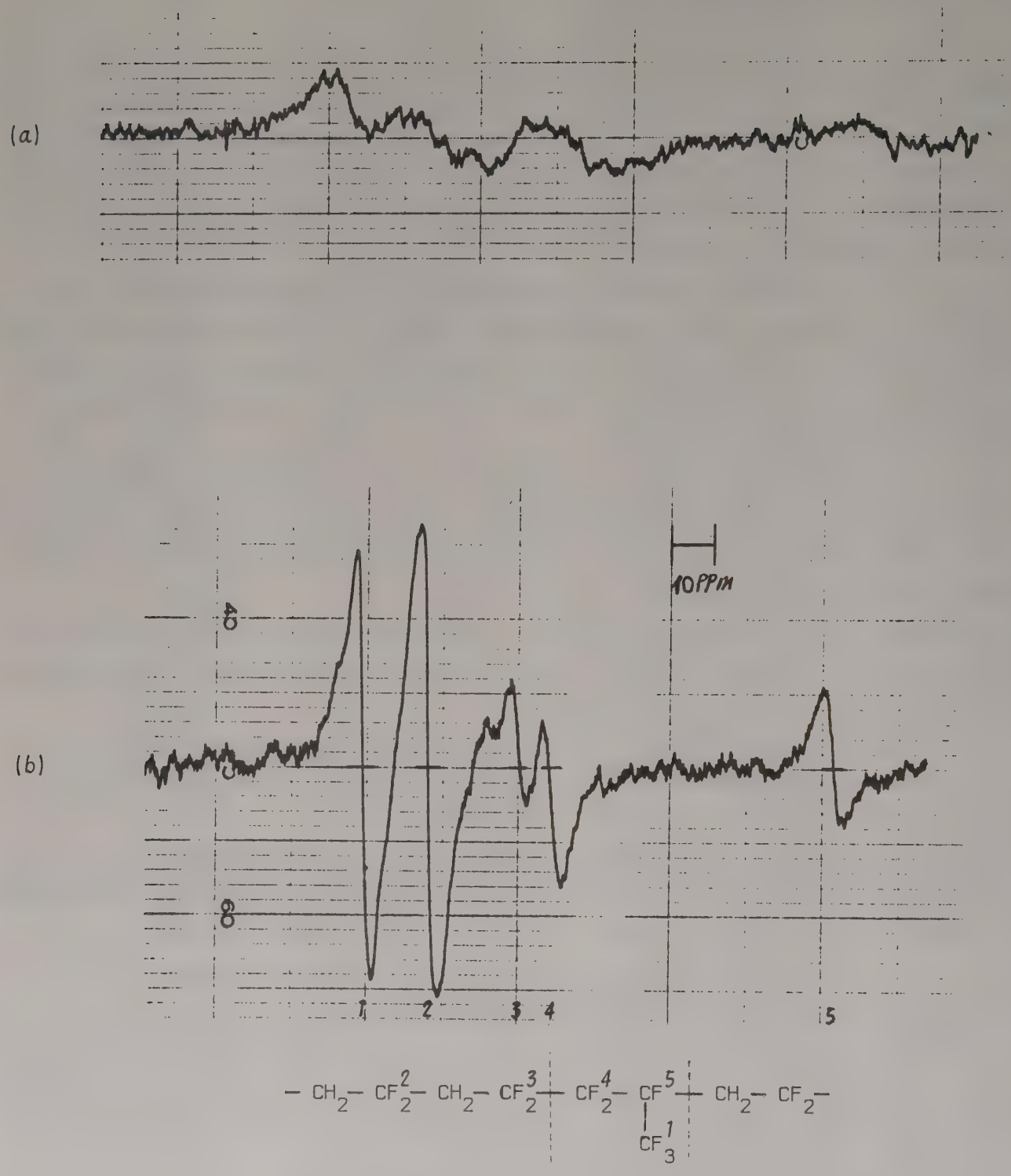


Fig.VI-11. Dérivées de spectres d'absorption, à 37MHz, du fluor dans le copolymère Viton A35 gonflé par le benzène. a)spectre statique. b)spectre de l'échantillon tournant à 1500t/s. Les déplacements chimiques des raies vérifient les valeurs données au tableau V-2 .

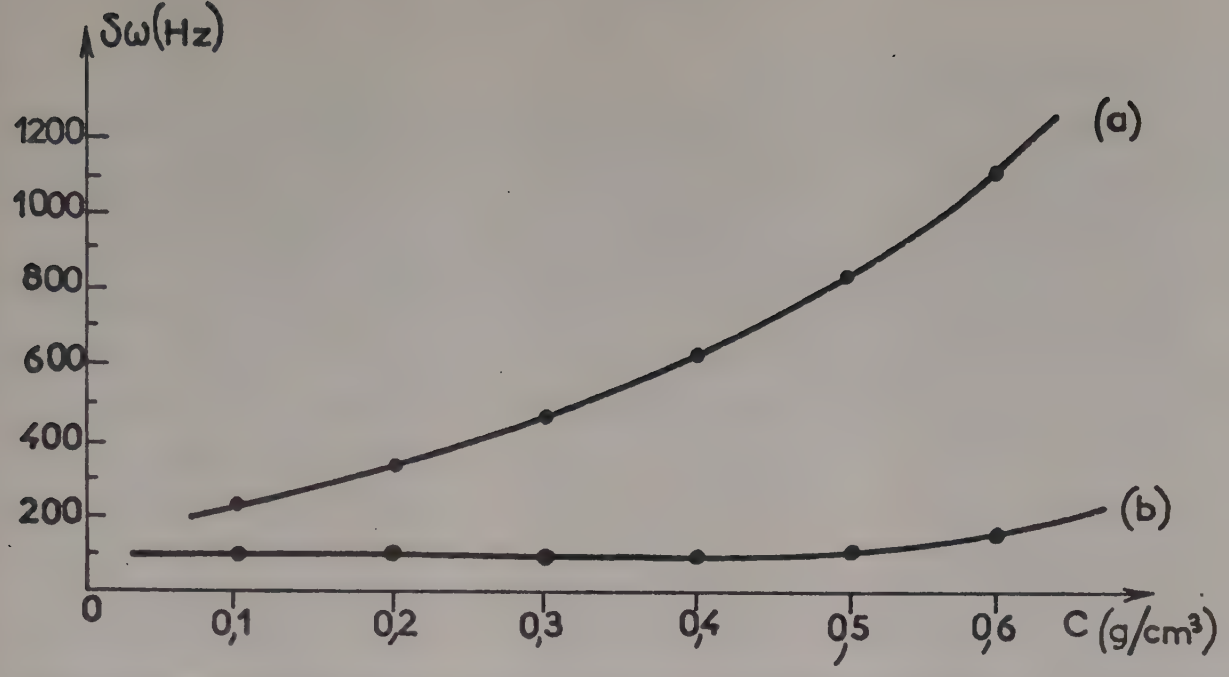


Fig.VI-12- Largeurs de raie statique $\delta\omega_s$ (a) et largeur limite en rotation $\delta\omega_{lr}$ (b) en fonction de la concentration, d'une solution de viton A35 dans l'acétate d'ethyle.

inter-chaîne laquelle est soumise à une modulation basse fréquence ; à forte concentration on retrouve, en effet la même largeur limite, dûe au mouvement segmental.

On en déduit d'après l'expression (6-21), que la fréquence des réorientations des segments de chaîne est pratiquement indépendante de la concentration. La largeur limite reste par conséquent indépendante de la viscosité macroscopique de la solution ; elle est déterminée par la "viscosité locale" au voisinage immédiat des segments de chaîne.

La largeur limite en rotation fixe ainsi la résolution limite que l'on pourrait atteindre avec une solution diluée de polymère, étudiée en spectroscopie haute résolution. Une meilleure résolution ne pourrait être obtenue que par une élevation de température de la solution, dans les limites admises pour chaque polymère.

Par une étude sur des polymères fractionnés, Nolle[78] avait observé que la largeur de raie des polymères en solutions étendues restait indépendante du poids moléculaire. Il en résulte, dans ces conditions, que ce n'est plus le mouvement de la macromolécule dans son ensemble qui détermine la largeur de raie, mouvement qui de toute évidence est relativement lent, mais plutôt le mouvement segmental lequel peut être considéré comme indépendant de la longueur de la chaîne,

ce qui confirme notre point de vue.

La rotation de l'échantillon, appliquée aux solutions concentrées des polymères, permet, par conséquent, d'atteindre la même résolution que dans les solutions diluées avec l'avantage de fournir un signal bien plus intense .

CONCLUSION

Dans notre mémoire nous pensons avoir montré que la technique de rotation rapide de l'échantillon suivant l'angle magique est d'un grand intérêt pour l'étude de certains polymères. Cette technique est utilisable lorsque le polymère est à une température supérieure à celle de la transition vitreuse, la raie de résonance est alors partiellement rétrécie par des mouvements rapides de segments de chaîne, mais il reste une largeur importante due aux mouvements lents interchaîne ; cette dernière contribution est alors moyennée efficacement par la rotation rapide de l'échantillon.

Nous avons pu, dans ces conditions, résoudre la structure due au déplacement chimique des protons et des fluors pour d'assez nombreux polymères ou copolymères. Ces résultats ont pu être obtenus sans qu'il soit nécessaire de mettre en solution ou de chauffer l'échantillon. En particulier, nous avons vérifié que la mise en solution ne modifie pas appréciablement le déplacement chimique. De plus, même en solution, un polymère peut avoir des mouvements lents et ici encore la rotation rapide améliore la résolution. A titre d'exemple, nous avons pu, par l'étude des déplacements chimiques, préciser le mode d'enchaînement des motifs hexafluoropropylène et fluorure de vinylidène dans le copolymère viton A35.

La résolution que l'on peut atteindre est limitée essentiellement par les mouvements rapides ; c'est un caractère commun à toutes les techniques de rétrécissement discutées au chapitre II, ainsi que l'a signalé Waugh[79].

Nous avons ensuite montré que l'existence de la largeur résiduelle de la raie de résonance de l'échantillon en rotation rapide (largeur qui limite la résolution) est une caractéristique intéressante de la dynamique des mouvements internes des polymères et qui est reliée au mouvement segmental rapide ; nous avons pu en déduire le temps de corrélation τ_c de ce mouvement dans les polymères étudiés. Le temps de corrélation τ_ℓ du mouvement lent interchaîne a été déterminé par l'étude de la largeur de raie en fonction de la vitesse de rotation. Nous avons montré qu'il était possible de faire varier la température de l'échantillon en rotation rapide et dans le cas du polybutadiène nous avons pu ainsi déterminer l'énergie d'activation thermique des mouvements.

Ces renseignements sont de même nature que ceux que l'on peut obtenir à partir de mesures de T_1 et $T_{1\rho}$, ainsi que nous le montrons au chapitre VI, mais en plus fins. En effet, très souvent les échantillons présentent une distribution des temps de relaxation, distribution due aux différents groupes

de la chaîne ; il est alors nécessaire de procéder à une décomposition de la courbe de décroissance de l'aimantation, procédé généralement imprécis. La technique de rotation rapide présente alors un gros avantage : lorsque le spectre est résolu on peut identifier chaque groupe par son déplacement chimique et déduire les temps de corrélations de son mouvement par l'étude de la largeur limite de sa raie de résonance ; nous avons effectivement observé différents temps de corrélation dans l'araldite en cours de polymérisation (Annexe V).

Finalement cette technique nous semble mériter d'être développée sur des appareillages plus évolués que le spectrographe que nous avons monté. Il n'y a pas de difficultés de principe à mettre une sonde en rotation rapide sur un spectrographe à transformée de Fourier ou sur un spectrographe à 250 MHz. Le gain de résolution que nous avons obtenu à 37 MHz s'obtiendrait aussi à 250 MHz. On pourrait alors entrevoir la possibilité d'étudier des effets Overhauser nucléaires pour des polymères,source de renseignements directe sur le mouvement relatif de deux noyaux.

ANNEXE I

Effets de rotation macroscopique sur les termes symétrique et antisymétrique de l'hamiltonien J .

A-I-1- Etude du tenseur $\|J_{ij}\|_s$ en rotation.

Dans le but de simplifier l'écriture nous omettrons les indices ij dans cette étude ; il faut noter cependant que ce tenseur varie d'une paire de spins à une autre. Pour un couple de noyaux ij ce tenseur intervient suivant :

$$\vec{I}_i \| J \|_s \vec{I}_j = \sum_n \sum_{p,q} C_{pn} \cdot C_{qn} \cdot J_{sn} I_{ip} I_{jq} \qquad \text{(AI-1)}$$

où les J_{sn} sont les valeurs principales de $\|J\|_s$ alors que C_{pn}, C_{qn} sont les cosinus directeurs de ses axes principaux par rapport au système de laboratoire, les indices p et q représentant successivement les axes x, y et z.

Comme dans le cas de l'interaction dipolaire, on peut conserver la partie séculaire de cette somme et écrire l'interaction tronquée sous la forme :

$$\vec{I}_i \| J \|_s \vec{I}_j = \frac{1}{4} \left[(J_1 - J_2)(C^2_{z2} - C^2_{z1}) + J_3 (1 - 3C^2_{z3}) \right] \times \left[\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3 I_{iz} I_{jz} \right] \qquad \text{(AI-2)}$$

Lorsque le solide tourne suivant l'axe $\vec{R}$, les cosinus directeurs C_{zn} deviennent fonction du temps et l'on peut écrire selon (3-7):

$$\overline{C^2_{zn}} = \frac{1}{6} (3\cos^2\alpha - 1)(3\cos^2\beta_n - 1) + \frac{1}{3} \qquad \text{(AI-3)}$$

les β_n étant les angles que font les trois axes principaux de $\|J\|_s$ avec l'axe de rotation.

Lorsque α prend la valeur magique $\overline{C^2_{zn}} = \frac{1}{3}$; en portant cette valeur dans (AI-2) on obtient bien :

$$\vec{I}_I \| J \|_s \vec{I}_j = o. \qquad \text{(AI-4)}$$

A-I-2- Etude de $\|J\|_{as}$.

Les composantes du tenseur antisymétrique $\|J\|_{as}$ dans le système du laboratoire sont données par :

$$(J_{as})_{pq} = (C_{pp'}C_{qq'} - C_{pq'}C_{qp'})(J_{as})_{p'q'} \qquad (AI-5)$$

où les indices p,q représentent successivement les axes x, y, z du laboratoire ; p', q' des axes x', y' z' liés à la molécule.
Chaque terme du couplage $\|J\|_{as}$ peut alors se mettre sous la forme :

$$I_{ip}\, I_{jq}\, (J_{as})_{pq} = (C_{pp'}C_{qq'} - C_{pq'}C_{qp'})(J_{as})_{p'q'}\, I_{ip}\, I_{jq} \qquad (AI-6)$$

En se limitant aux termes séculaires :

$$(J_{as})_{pq}\, I_{ip}\, I_{jq} = (C_{xp}C_{yq} - C_{xq}C_{yp})(J_{as})_{p'q'}(I_{ix}I_{jy} - I_{iy}I_{jx}) \qquad (AI-7)$$

En prenant la moyenne de chaque produit de cosinus dans l'échantillon en rotation on obtient :

$$(J_{as})_{pq}\, I_{ip}I_{jq} = A_{ij}(I_{ix}I_{jy} - I_{iy}I_{jx}) \qquad (AI-8)$$

où le couplage antisymétrique A_{ij} est défini à partir de (AI-7) par :

$$A_{ij} = \frac{1}{2} J_{p'q'} \sin\alpha_x \sin\alpha_y \sin\alpha_p \sin\alpha_q \times \left[\cos(\phi_{xp'} - \phi_{yq'}) - \cos(\phi_{xq'} - \phi_{yp'})\right] \qquad (AI-9)$$

les angles α sont ceux que l'axe de rotation $\vec{R}$ fait avec les différents axes notés en indice ; les ϕ représentent les azimuts des axes moléculaires p', q'.
Lorsque $\vec{R}$ est incliné de l'angle magique, par rapport à $\vec{H}_o$, le terme (AI-9) et par conséquent (AI-8) ne sont pas nécessairement nuls : la rotation de l'échantillon ne peut pas en général supprimer la partie antisymétrique de $\|J\|$.

.....§§§§§§§§.....§§§§§§§§.....

ANNEXE II

Etude de l'interaction quadrupolaire $\mathcal{H}_Q$ en rotation .

Pour un échantillon statique, cet hamiltonien est donné par[80] :

$$\mathcal{H}_Q = \sum_i \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3 I^2_{iz'} - I^2 + \eta_Q (I^2_{ix'} - I^2_{iy'}) \right] \qquad \text{(AII-1)}$$

où eQ : est le moment quadrupolaire du noyau.

x', y', z' : les axes principaux du tenseur gradient de champ électrique $\| V_i \|$.

eq : la composante $V_{z'z'}$, de ce tenseur.

η_Q : son paramètre d'assymétrie $= \dfrac{V_{x'x'} - V_{y'y'}}{V_{z'z'}}$.

Si le solide tourne selon un axe $\vec{R}$ incliné de α par rapport à $\vec{H}_o$, l'hamiltonien moyen est donné par[81] :

$$\overline{\mathcal{H}_Q} = (3\cos^2\alpha - 1) \sum_i \frac{e^2 Q q}{16I(2I-1)} \left[(1-3\cos^2\beta_i) + \eta_Q \sin^2\beta_i \cos 2\alpha_i \right] \times \left[I_i^2 - 3I_{iz}^2 \right]$$

(AII-2)

α_i et β_i sont les angles d'Euler reliant les axes principaux du tenseur $\| V_i \|$ à un système de référence fixé à l'échantillon.

Ici encore, si l'angle α prend la valeur magique, l'hamiltonien $\overline{\mathcal{H}_Q}$ est annulé.

.....§§§§§§§§.....§§§§§§§§.....

ANNEXE III - Schémas Electroniques.

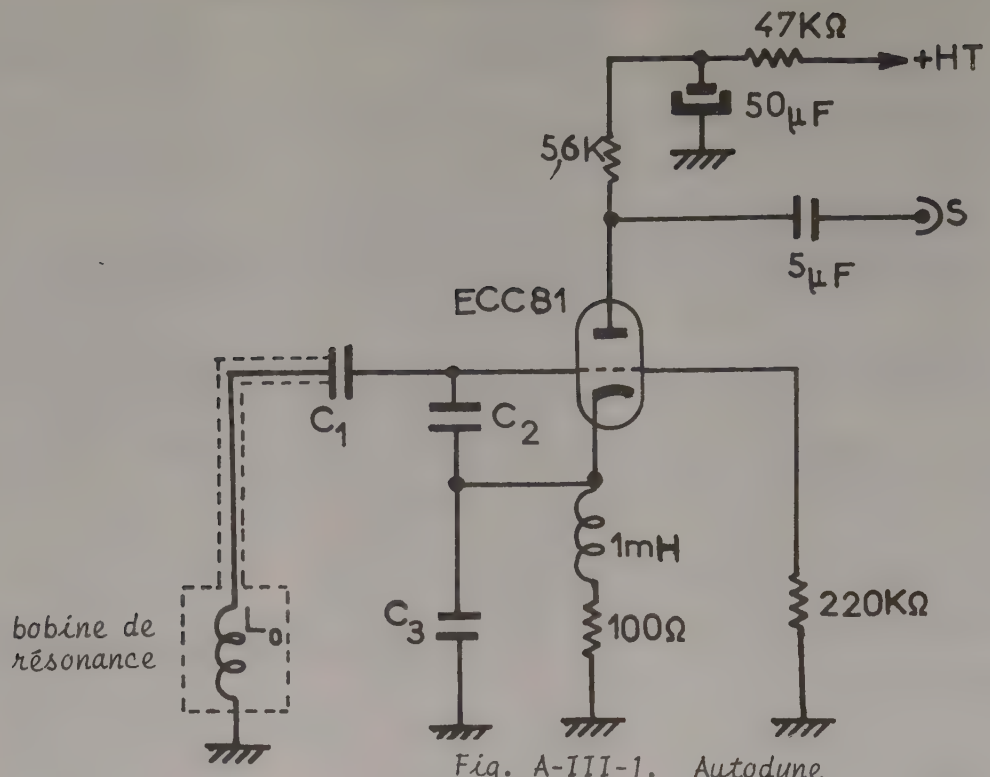


Fig. A-III-1. Autodyne

— Fréquence d'oscillation : $F_o = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_o (C+C')}}$

avec $1/C = 1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_3$; C' : capacité du câble de liaison.

— Condition d'oscillation : $s > \frac{C_1 C_2 \sqrt{C+C'}}{Q_o \, C^2 \sqrt{L_o}}$

avec s : la pente du tube au point de fonctionnement.
Q_o : le coefficient de qualité de la bobine à la fréquence F_o

— Valeurs utilisées pour F_o = 37MHz : L_o = 0,3µH. ; C_1 = 82pf. ; $C_2 = C_3$ = 100pf.

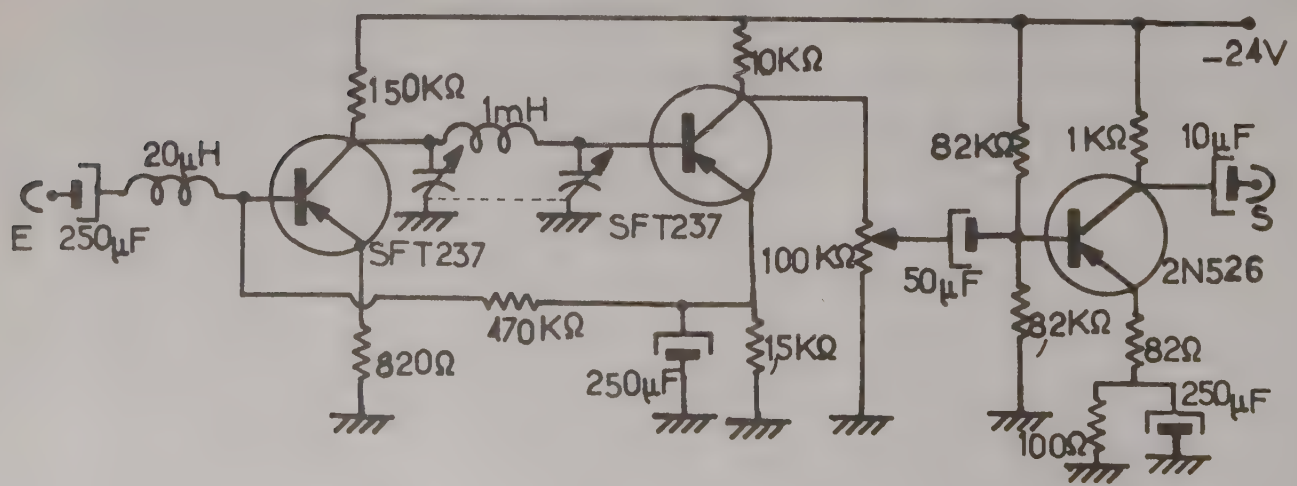


Fig. A-III-2. Préamplificateur faible bruit, à bande variable.

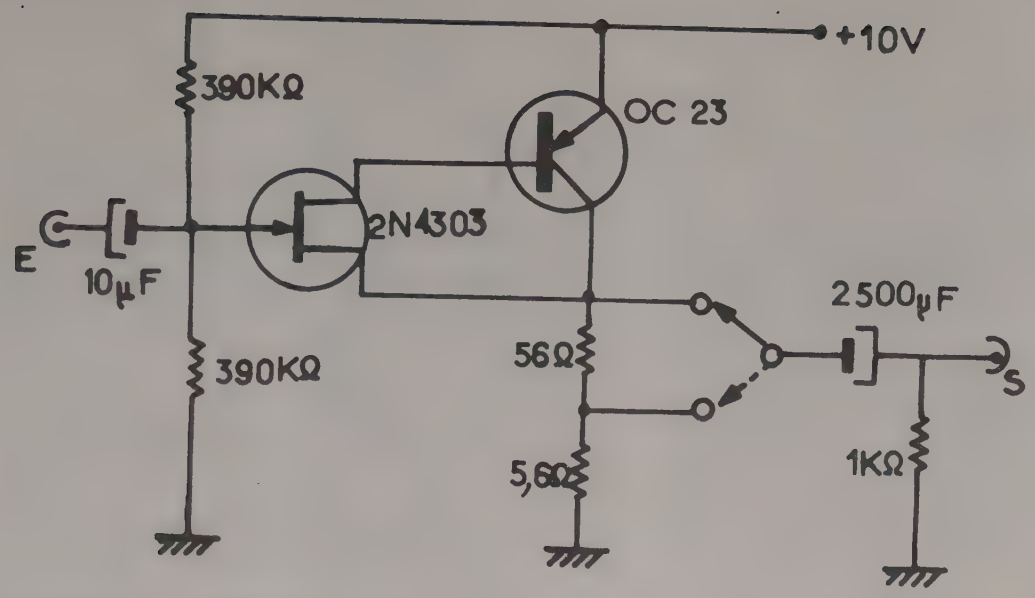


Fig. A-III-3. Adaptateur d'impédances pour les bobines de balayage.

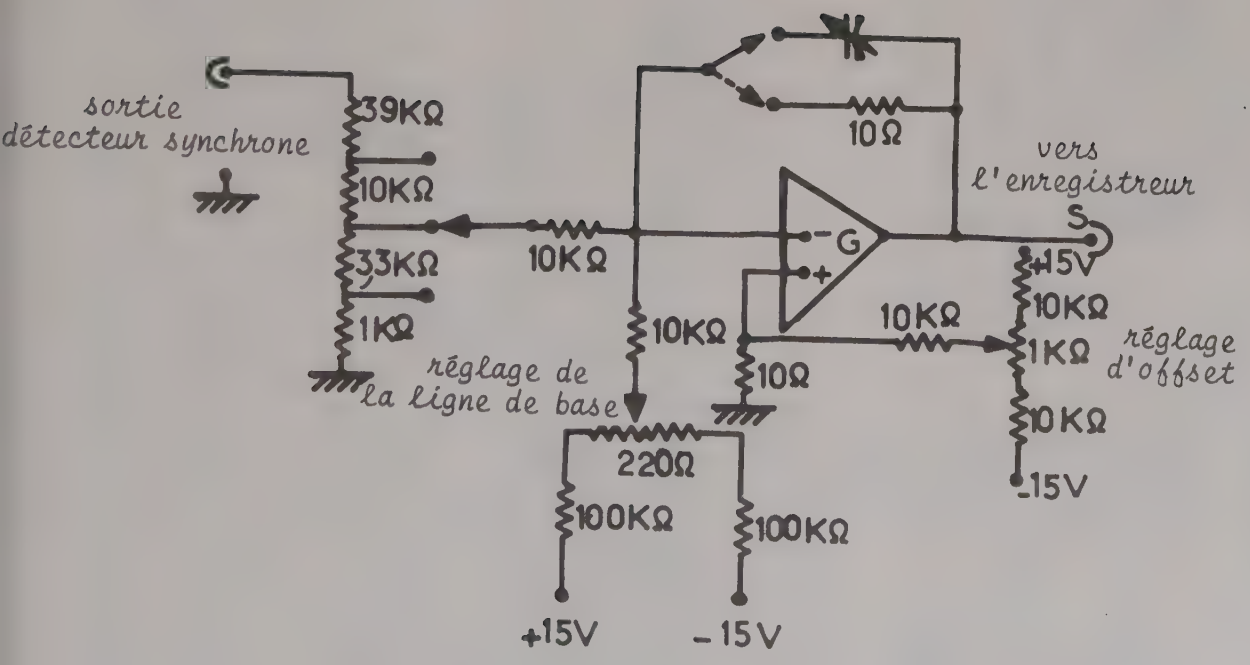


Fig. A-III-4. Intégrateur.

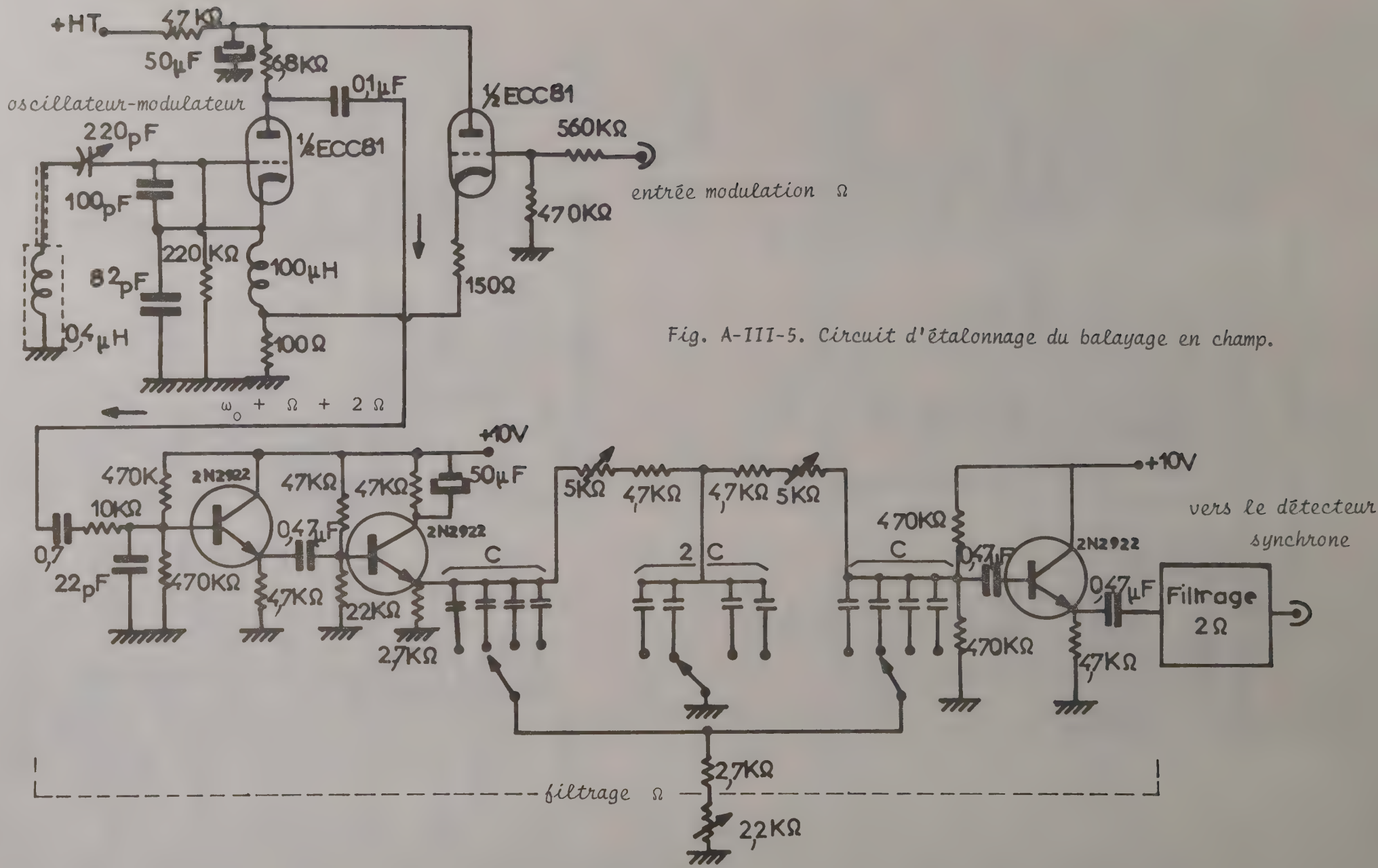


Fig. A-III-5. Circuit d'étalonnage du balayage en champ.

ANNEXE IV

Calculs

A-IV-1- Programme de calculs.

Nous présentons ci-dessous, un exemple de programme de calcul des temps de corrélation τ_c et τ_ℓ. Le programme est établi à partir des équations du paragraphe VI-4 :

$$(\delta\omega_o)^2 = (\delta\omega_c)^2 + (\delta\omega_\ell)^2 \qquad \text{(AIV-1)}$$

$$(\delta\omega_s)^2 = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_c)^2 . \text{Arctg } \tau_c\delta\omega_s + \frac{2}{\pi}(\delta\omega_1)^2 . \text{Arctg } \tau_1\delta\omega_s \qquad \text{(AIV-2)}$$

$$(\delta\omega_r)^2 = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_c)^2\,\tau_c\delta\omega_r + \frac{(\delta\omega_1)^2}{3\pi}\left[\,2\text{arctg}\,\frac{2\tau_1\delta\omega_r}{1+(\omega_r^2-\delta\omega_r^2)\tau_1^2} + \text{arctg}\,\frac{2\tau_1\delta\omega_r}{1+(4\omega_r^2-\delta\omega_r^2)\tau_1^2}\,\right] \qquad \text{(AIV-3)}$$

$$(\delta\omega)_{1r} = \frac{2}{\pi}(\delta\omega_c)^2\,\tau_c \qquad \text{(AIV-4)}$$

dans lesquelles $(\delta\omega_o)^2$, $(\delta\omega_s)$ et $(\delta\omega)_{1r}$ sont les données du problème, dans chaque polymère.

```
      DIMENSION PLOT(101)
      DATA BLAN,STAR/1H ,1H*/
      DO 10 K=1,101
   10 PLOT(K)=BLAN
      TAU=.001
      DO 1 I=100,3000,100
      OM=I
      PRINT 2,I,TAU
    2 FORMAT(1H1,'OMEGA R=',I4,'  TAU=',F5.4/)
      DO 1 J=230,950,15
      DEL=J
      Y=(ATAN((OM+DEL)*TAU)*2.-ATAN((OM-DEL)*TAU)*2.+
     1ATAN((2.*OM+DEL)*TAU)-ATAN((2.*OM-DEL)*TAU))/9.4248
      MEU=Y*100.+1.
      IF(MEU.LT.1)GOTO 5
      IF(MEU.GT.101)GOTO 5
      PLOT(MEU)=STAR
    5 PRINT 4,PLOT,DEL,Y
    4 FORMAT('1',101A1,'1 DEL=',F4.0,'  Y=',F5.3)
      IF(MEU.GT.101)GOTO 1
      IF(MEU.LT.1)GOTO 1
      PLOT(MEU)=BLAN
    1 CONTINUE
      STOP
      END
```

Programme Fortran IV, machine CII 10070 d'Atelier Informatique.

Ce programme a pour but de calculer $\delta\omega_r$ en fonction de ω_r, pour différentes valeurs du paramètre τ_ℓ.

A-IV-2- Application au cas du polychloroprène.

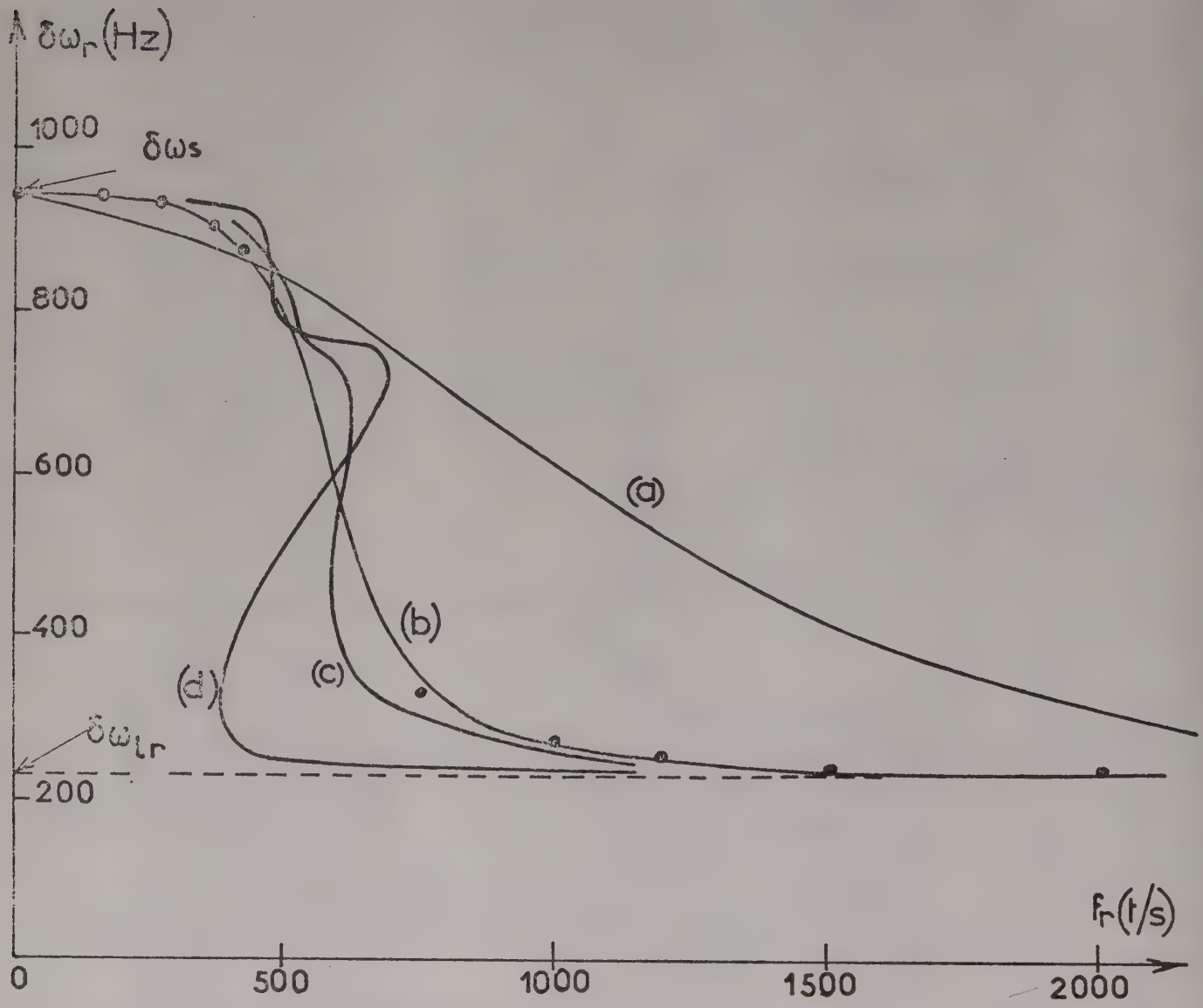


Fig. A-IV-1 . Caractéristiques $\delta\omega_r = f(\omega_r)$ déduites du programme de calcul avec $(\delta\omega_s) = 940Hz$, $(\delta\omega)_{lr} = 230Hz$ et $(\delta\omega_9)^2 = 302KHz^2$. Le τ_ℓ a pour valeur: $10^{-3}s$(a), $4.10^{-3}s$(b), $10^{-2}s$(c), et $10^{-9}s$(d). Les points expérimentaux vérifient la valeur de $\tau_\ell = 4.10^{-3}s$. L'équation (AIV-4) donne alors $\tau_c = 1,2.10^{-6}s$.

.....§§§§§§§§.....§§§§§§§§.....

ANNEXE V

Araldite en cours de polymérisation

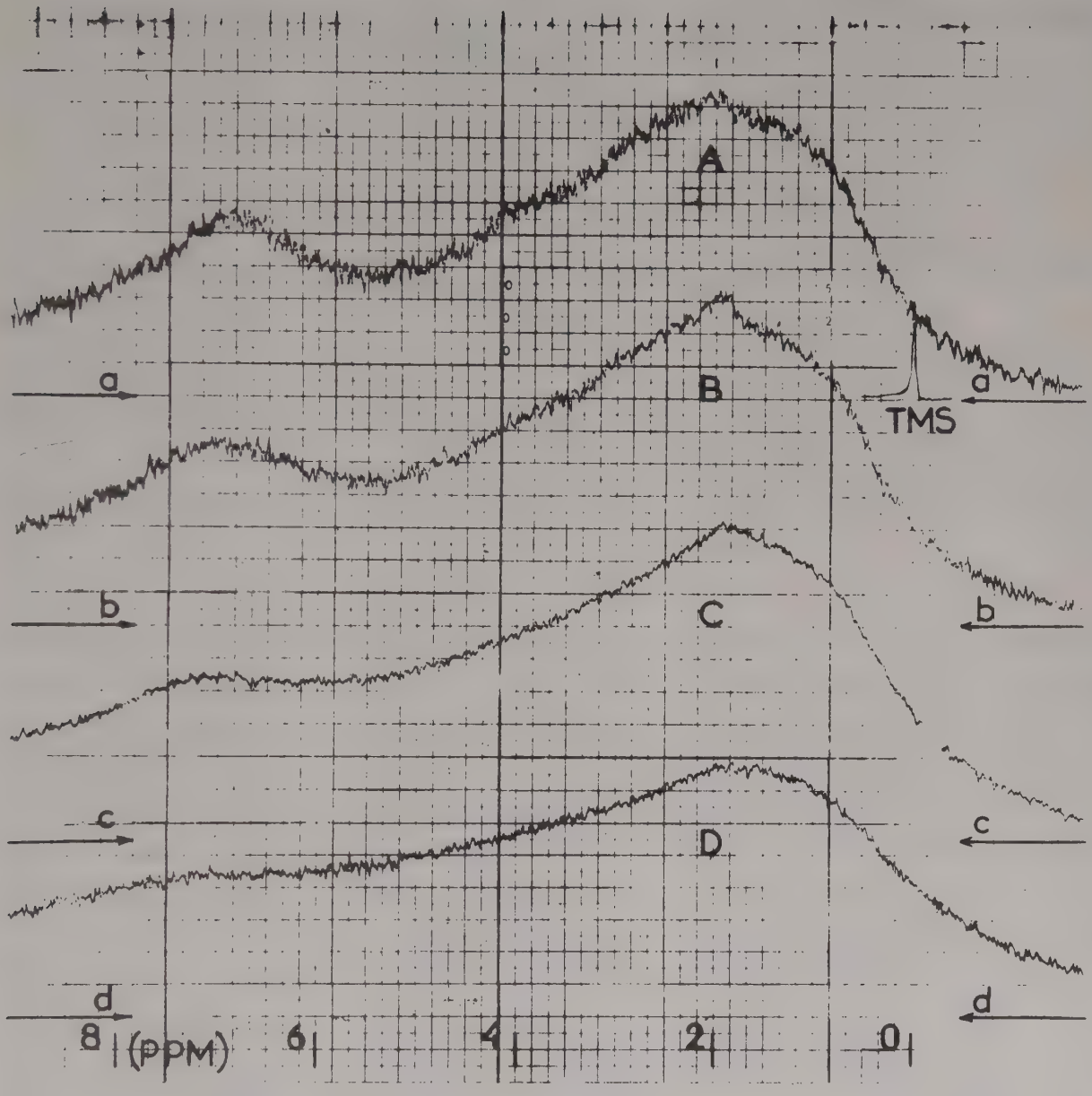


Fig. A-V-1 *Enregistrement varian 60MHz pour un échantillon d'araldite préparé au temps t=o, les enregistrements étant pris aux temps : t=o courbe A, t=30mn. courbe B, t=60mn. courbe C et t=90mn. courbe D ; a, b, c et d représentent les lignes de base correspondantes.*
La partie droite de la courbe correspond aux groupes $-CH_3$, la partie gauche aux protons benzèniques

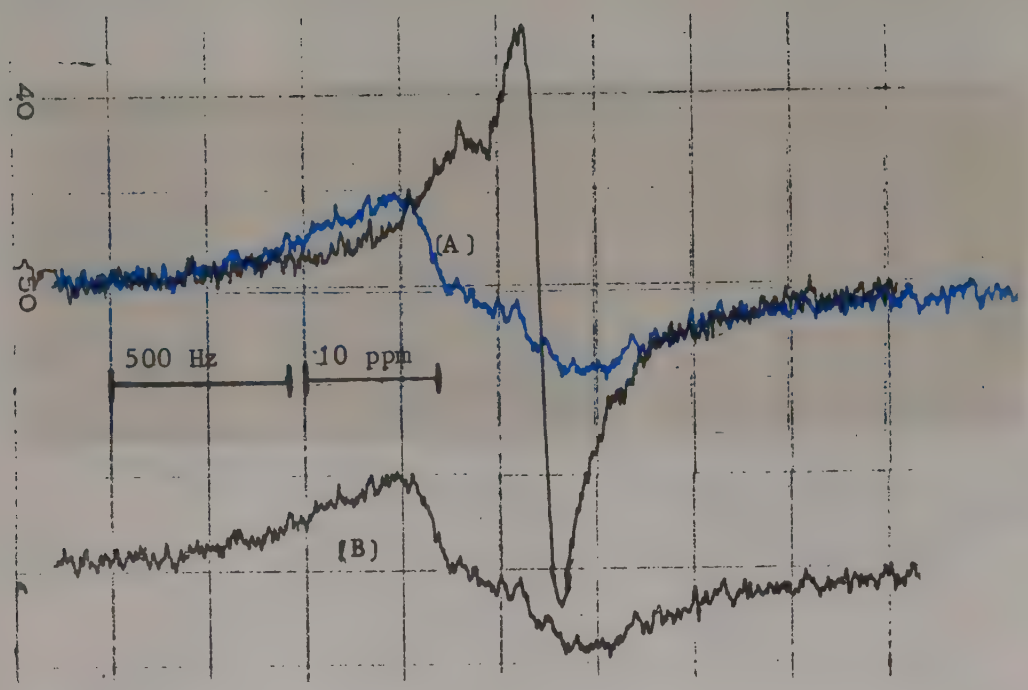


Fig. A-V-2 Enregistrement de la dérivée de l'absorption pour un échantillon d'araldite identique pour 120mn. de polymérisation.
A : échantillon tournant à 1200t/s. B : échantillon statique.
(La courbe B est fournie aussi sous forme d'un calque pour la comparer à la courbe A).

Commentaire : On peut constater la largeur statique plus grande des protons benzèniques sur les enregistrements VARIAN, dès les débuts de la polymérisation. Au bout de 2h. la structure fine est a peu près perdu sur un échantillon statique mais restaurée par la rotation. On constate en plus, que la rotation affine essentiellement la raie des groupes $-CH_3$, mais laisse invariante la composante des protons benzèniques ce qui indique un temps de corrélation τ_c (§ VI-4-1) court par les groupes $-CH_3$ et bien plus long pour les groupes benzèniques. Un champ magnétique fort serait nécessaire pour arriver à des valeurs numériques de τ_c.

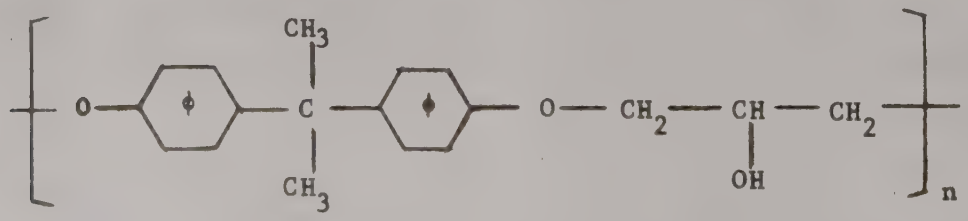


Fig.A-V-3- Structure chimique du polymère de base. Sous l'action du durcisseur, il se produit une réaction de pontage qui transforme le polymère linéaire soluble, en un composé macromoléculaire tridimensionnel insoluble.

.....§§§§§§§§.....§§§§§§§§.....

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", p.106, Oxford University Press, (1961).

2 - G.E. Pake, J. Chem. Phys., 16, 327, (1948).

3 - E.R. Andrew, R. Bersohn, J. Chem. Phys., 18, 159, (1950).

4 - R.E. Richards, J.A.S. Smith, Trans. Faraday Soc., 47, 1261, (1951).

5 - J.H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, (1948).

6 - Ref. 1, Chap.IV.

7 - G.E. Pake, "Solid State Physics" Vol.2. Academic Press, Inc., New York, (1956).

8 - H.S. Gutowsky, G.E. Pake, J. Chem. Phys., 18, 162, (1950).

9 - N. Fuschillo, J.A. Sauer, J. Appl. Phys., 28, 1073, (1957).

10 - E.R. Andrew, R.G. Eades, Proc. Roy. Soc., 218A, 537, (1953).

11 - E.R. Andrew, R.G. Eades, Proc. Roy. Soc., 216A, 398, (1953).

12 - T. Yukitoshi, H. Suga, S. Seki, J. Itoh., J. Phys. Soc. of Japan, 12, 506, (1957).

13 - J.M. Chézeau, J. Dufourcq, J.H. Strange, Molecular Physics, 20, 305, (1971).

14 - N.F. Ramsey, Phys. Rev., 78, 699, (1950).

15 - E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, Nature, 182, 1659, (1958).

16 - E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, Nature, 183, 1802, (1959).

17 - W.I. Goldburg, M. Lee, Phys. Rev. Letters, 11, 255, (1963).

18 - U. Haeberlen, J.S. Waugh, Phys. Rev., 175, 453, (1968) .

19 - I.J. Lowe, R.E. Norberg, Phys. Rev., 107, 46, (1957).

20 - Ref. 1 , Chap.X.

21 - A.G. Redfield, Phys. Rev. 98, 1787, (1955).

22 - J.S. Waugh, L.M. Huber, J. Chem. Phys. 47, 1862, (1967).

23 - M. Lee, W.I. Goldburg, Phys. Rev., 140, 1261, (1965).

24 - Ref. 1, Chap.IV.

25 - E.L. Hahn, Phys. Rev., 80, 450, (1950) .

26 - H.Y. Carr, E.M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, (1954) .

27 - J.S. Waugh, C.H. Wang, L.M. Huber, R.L. Vold,
J. Chem. Phys., 48, 662, (1968) .

28 - J.S. Waugh, L.M. Huber, U. Haeberlen, Phys. Rev. Letters, 20, 180, (1968).

29 - I.J. Lowe, Phys. Rev. Letters, 2, 285, (1959).

30 - S. Gade, I.J. Lowe, Phys. Rev., 148, 382, (1966).

31 - Réf.1 , p.112 .

32 - G.N. Watson, "A Treatise on the Theory of Bessel Functions",
Cambridge University Press, (1922).

33 - P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press,
(1969) .

34 - R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc of Japan, 9, 888, (1954) .

35 - E.R. Andrew, Phys. Rev., 91, 425, (1953) .

36 - J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein, "High-Resolution Nuclear Magnetic
Resonance", Chap.7 Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, (1959).

37 - E.R. Andrew, "Proceedings of the XIVth Colloque A.M.P.E.R.E.",
Ljubljana, p. 388, (1966) .

38 - E.R. Andrew, V.T. Wynn, Proc. Roy. Soc., 291, 257, (1966) .

39 - E. Henriot, E. Huguenard, C.R. Acad. Sci. Paris, 180, 1389, (1925) .

40 - J.W. Beams, J. Appl. Phys., 8, 795, (1937).

41 - J.F.Quercy , Institut d'Electronique d'Orsay, non publié.

42 - J.W. Beams, Rev. Sci. Instr., 1, 667, (1930) .

43 - E.R. Andrew, L.F. farnell, M. Firth, T.D. Gledhill, I. Roberts.,
J. Magnetic Resonance, 1, 27, (1969).

44 - G. Champetier, L. Monnerie, "Introduction à la Chimie Macromoléculaire",
Masson et Cie Editeurs, (1969) .

45 - H.S. Gutowsky, L.H. Meyer, J. Chem. Phys., 21, 2122, (1953) .

46 - T. Kawai, J. Phys. Soc. of Japan., 16, 1220 (1961) .

47 - J.G. Powles, Polymer, 1, 219, (1960) .

48 - I.Y. Slonim, A.N. Lyubimov, "The NMR of Polymers",
Plenum Press. New York (1970) .

49 - K. Winnacker, L. Küchler, "Chimie Organique" Chap.VI, Editions Eyrolles (1968).

50 - Gutowsky, Kistiakowsky, Pake, Purcell, J. Chem. Phys., 17, 972, (1949).

51 - G.E. Pake, J. Chem. Phys. 16, 327, (1958) .

52 - Réf.44, 4ème partie, Chap.I.

53 - H. Benoit, M. Rabii, "Proceedings of the XVIth Congress A.M.P.E.R.E.", Bucharest (1970) .

54 - J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, "High Resolution N.M.R. Spectroscopy", Pergamon Press. Vol.2 (1968) .

55 - C. Tosi, "Lectures presented at the Seventh colloquium on N.M.R. Spectroscopy", (1971) .

56 - R.E. Naylor, S.W. Lasoski, J. Polym.Sci, 44, 1, (1960) .

57 - N. Boden, J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, Mol. Phys., 8, 133, (1964) .

58 - C.W. Wilson, J. Polym.Sci., A1, 1305, (1963) .

59 - Réf.54, Chap.11 .

60 - N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev., 73, 679, (1948) .

61 - S. Clough, K.W. Gray, Proc. Phys. Soc, 79, 457, (1962) .

62 - H. Kessemeier, R.E. Norberg, Phys. Rev., 155, 321, (1967) .

63 - E.R. Andrew, S. Clough, L.F. Farnell, T.D. Gledhill, I. Roberts, Physics Letters, 21, 505, (1966).

64 - J.A. Sauer, A.E. Woodward, Review of Modern Physics, 32, 88, (1960) .

65 - Réf.48, Chap.IV .

66 - H.S. Gutowsky, A Saika, M. Takeda, D.E. Woessener, J. Chem. Phys. 27, 534, (1957) .

67 - V.R. Honnold, F. Mc Caffrey, B.A. Mrowca, J. Appl.Phys., 25, P.1219, (1954) .

68 - L.V. Holroyd, R.S. Codrington, B.A. Mrowca, E. Guth, J. Appl. Phys., 22, 696, (1951).

69 - H. Kusumoto, H.S. Gutowsky, J. Polym.Sci, Part A, Vol.1, 2905, (1963) .

70 - W.P. Slichter, D.D. Davis, J. Appl. Phys., 34, 98, (1963) .

71 - C.P. Slichter, D. Ailion, Phys. Rev., 135, A 1099, (1964) .

72 - D.W. Mc Call, D.C. Douglass, J. Appl. Phys., 7, 12, (1965) .

73 - G.P. Jones, D.C. Douglass, D.W. Mc Call, Rev. Sci. Instr., 36, 1460, (1965).

74 - D.W. Mc Call, D.R. Falcone, Trans. Faraday Soc., 66, 262, (1970) .

75 - A.W. Nolle, J.J. Billings, J. Chem. Phys., 30, 84, (1959).

76 - W.P. Slichter, D.D. Davis, J. Appl. Phys., 35, 3103, (1964) .

77 - Réf.44, 2ème partie, Chap.III .

78 - A.W. Nolle, Bull.Am. Phys. Soc., 1, 109, (1956) .

79 - U. Haeberlen, J.S. Waugh, Phys. Rev., 185, 420, (1969) .

80 - Réf.1, Chap.VII .

81 - A.C. Cunningham, S.M. Day, Phys. Rev., 152, 287, (1966) .

++++++++++§§§§§§§§§§++++++++++

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT ES SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : Monsieur RABII

Prénoms : Mohammad

né le 5 mars 1938 à TEHERAN Dépt : IRAN

1ère THESE : "Rétrécissement, par rotation, des raies de résonance magnétique nucléaire de polymères : étude des déplacements chimiques et des mouvements moléculaires."

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT : M. GRIVET

EXAMINATEURS : M. de GENNES
M. MONNERIE
M. BENOIT

Vu et Approuvé

PARIS, le 27 novembre 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI